

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 100

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GILBERT BAUD

Licencié ès-Sciences

" COMPOSÉS OXYGÉNÉS CONTENANT DU RHÉNIUM
ET UN ÉLÉMENT TRIVALENT "

Soutenue le 31 Mars 1969 devant la commission d'examen

Président : M. R. KOHLMULLER

Membres du Jury : MM. P. HAGENMULLER
M. CAPESTAN
J. THOMAS

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 100

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GILBERT BAUD

Licencié ès-Sciences

"COMPOSÉS OXYGÉNÉS CONTENANT DU RHÉNIUM
ET UN ÉLÉMENT TRIVALENT"

Soutenue le 31 Mars 1969 devant la commission d'examen

Président : M. R. KOHLMULLER

Membres du Jury : MM. P. HAGENMULLER
M. CAPESTAN
J. THOMAS

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P.
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	T.P.
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	T.P.
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	T.P.
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T.P.
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P.
M. SAUREL Jean	Physique	T.P.
M. VIALARD André	Chimie	T.P.
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis	Mathématiques
-------------------	---------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mlle	UCHER Suzanne	Chimie
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M.	ROCHE Jean	Physique (I.U.T.)
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M.	THOMAS Jean	Physique
M.	BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	SOULAGE René	Géophysique générale
M.	DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M.	COURDUREUX Jean-Claude	Botanique
M.	ARIBAUD François	Mathématiques Pures
M.	GRAIN Jean	Zoologie
Mme	BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M.	JEAN Claude	Physiologie Animale
M.	MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M.	VELLEY G.	Psycho-physiologie
M.	COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M.	LEMAIRE Jacques	Chimie
M.	LEVY	Génie Electrique (I.U.T.)
M.	PRORIOL	Génie Electrique (I.U.T.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M.	LE THANH PHONG	Génie Electrique (I.U.T.)
M.	SCHMETTERER Léopold	Mathématiques Appliquées
M.	ROCHE Guy	Mathématiques Appliquées

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme	CHOPART Marie-Louise
-----	----------------------

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0027

A notre maître

Monsieur le Professeur C A P E S T A N

Hommage de profonde reconnaissance

A mes parents

A ma femme

A mon fils

Témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale II sous la direction de Monsieur le Professeur CAPESTAN.

Que notre maître veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour la grande bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Monsieur le Professeur HAGENMULLER de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, Monsieur le Professeur KOHLMULLER et Monsieur le Professeur THOMAS nous ont fait l'honneur de participer à notre Jury de thèse. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de nos plus vifs remerciements.

Nous exprimons également notre reconnaissance à Monsieur le Professeur TRUFFAULT qui nous a initié au travail de recherche. Qu'il soit assuré de notre respectueux attachement.

Nous remercions enfin tous nos camarades de laboratoire pour l'esprit d'entraide dont ils ont fait preuve.

Le rhénium, découvert en 1925 par MODDACK (1), est l'un des derniers éléments naturels à avoir été isolé. Sa position dans la classification périodique, dans la colonne du manganèse et à côté du tungstène, éléments dont l'étude s'est avérée très féconde, laisse prévoir une chimie particulièrement intéressante. Ces deux raisons se conjuguent pour faire du rhénium un élément de choix pour un sujet de recherche. Aussi, ces dernières années, les travaux sur les composés du rhénium se sont-ils multipliés.

Si le rhénium possède tous les degrés d'oxydation de VII à - I, les mieux connus et les plus stables sont les degrés VII et IV. Contrairement à ce qui se produit dans le cas du manganèse, c'est ici le degré d'oxydation VII qui est le plus stable ; c'est souvent à partir de lui que l'on obtient les degrés d'oxydation inférieurs. Excepté l'oxyde Re_2O_7 qui est très acide, les autres oxydes du rhénium ont peu tendance à donner des anions, ceux-ci ne peuvent exister dans l'eau qui les hydrolyse ou les dismute.

Au moment où nous avons entrepris notre étude, les perrhénates normaux correspondant à l'anion (ReO_4^-) étaient connus pour la plupart des métaux mono et divalents. Complétant les travaux de I. et W. MODDACK (2), SMITH et COLL. (3) à (6) avaient établi ou vérifié leurs principales propriétés physiques, ainsi que leurs degrés d'hydratation. Par contre, pour les métaux trivalents, seuls les perrhénates de Fe(III) (6) et de lanthane (7) avaient été isolés et étudiés. Il

était donc intéressant de combler cette lacune ; nous commençons alors par préparer et étudier les perrhénates d'aluminium, de gallium et d'indium trivalent.

Parallèlement à nos travaux, PLYUSHCHEV et COLL. ont préparé, par voie aqueuse, les perrhénates de tous les éléments des lanthanides et d'yttrium (8). Dans une série d'études (9) à (18), ils déterminent, par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, leurs différents hydrates et caractérisent ainsi les composés :



Certains sels anhydres ($M = \text{Eu} \dots \text{Lu et Y}$) existent sous deux formes allotropiques : une forme haute température et une forme basse température. Ils donnent comme schéma de décomposition du sel anhydre $M(\text{ReO}_4)_3$ l'équation :



et étudient cette décomposition d'un point de vue thermodynamique (19). Enfin, dans une étude cristallographique (20) (21) ils donnent les paramètres de maille des perrhénates tétrahydratés de cérium, de terbium et d'holmium, qui sont les représentants des trois types différents de cristallisation de ces composés. Dans une note récente (22), FREUNDLICH annonce par ailleurs la préparation, par action directe de l'heptoxyde de rhénium sur V_2O_5 , du composé VReO_6 qui serait, pense-t-il, un perrhénate de vanadyle $(\text{VO}_2)\text{ReO}_4$.

On sait (23) (24) (25) qu'avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, il est possible d'obtenir des composés plus basiques du type $M'_3\text{ReO}_5$ ou $M''_3(\text{ReO}_5)_2$ ($M' = \text{Na}, \text{K}$; $M'' = \text{Sr}, \text{Ba}$) et du type $M'_5\text{ReO}_6$ ou $M''_5(\text{ReO}_6)_2$ ($M' = \text{Li}, \text{Na}$; $M'' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Aucun composé analogue n'a pu être isolé avec les éléments de la famille de l'aluminium. Nous avons alors pensé qu'avec le lanthane, élément plus électropositif, nous pourrions obtenir plusieurs types de perrhénates. Ceci nous a conduit à entreprendre l'étude du système $\text{Re}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{O}_3$, qui devait s'avérer très fructueuse. Le fait que la réduction par l'hydrogène de La_3ReO_8 nous ait permis d'isoler des rhénates* inférieurs, nous a conduit à étendre cette étude à tout le système $\text{Re} - \text{La} - \text{O}$.

Bien que l'état d'oxydation (IV) du rhénium soit l'un des plus stables, les travaux sur les rhénates (IV) sont peu nombreux. Seuls sont connus les composés alcalins Na_2ReO_3 et K_2ReO_3 (26) et les rhénates (IV) de calcium Ca_3ReO_5 et CaReO_4 (24).

Les composés où le rhénium présente la valence 6 ou 5 sont très difficiles à obtenir. BILTZ (17), en étudiant l'action de ReO_3 sur les hydroxydes alcalins fondus, a montré que la dismutation de l'oxyde précède la formation éventuelle du rhénate (VI). Aussi pour obtenir des rhénates (VI) il faut, soit opérer en milieu très basique (28), soit employer des méthodes indirectes (24) (29) (30). Quant aux rhénates (V), seuls sont connus $\text{Ca}_6\text{Re}_2\text{O}_4$ (24), Li_3ReO_4 , $\text{Ca}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ (30) et $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ (31). Ces composés sont en général des produits très instables qu'il est difficile d'isoler chimiquement.

* La dénomination de rhénate, suivie de l'état d'oxydation du rhénium, que nous employons dans ce mémoire, ne préjuge pas de la structure des composés considérés.

Ces valences 6 et 5 du rhénium paraissent par contre stabilisées dans certains oxydes ternaires de type pérovskite. Récemment, WARD et COLL. (32) à (35) ont ainsi préparé une série de composés oxygénés du type pérovskite ordonnée, contenant du rhénium aux degrés d'oxydation VII, VI et V, respectivement avec un élément mono, di ou trivalent dans les sites octaédriques et un métal alcalino-terreux en coordinence 12. D'autre part, en étudiant les propriétés chimiques des rhénates (IV) de lanthane, nous avons observé que le composé La_2ReO_5 réagit à haute température avec les oxydes de métaux divalents, pour donner des composés quaternaires de type pérovskite. Cette observation nous a incité à entreprendre une étude des composés $\text{La}_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$, qui nous paraissaient particulièrement intéressants au point de vue cristallographique. Nous avons par la suite étendu cette étude à tous les oxydes ternaires de type pérovskite contenant du rhénium et un élément trivalent. C'est ainsi que nous avons repris l'étude de WARD sur les pérovskites contenant du rhénium V et un élément trivalent dans les sites octaédriques, et l'avons étendue à d'autres éléments trivalents.

Notre travail peut se diviser en trois parties principales :

- I - Préparation et étude des perrhénates
d'aluminium, de gallium et d'indium trivalent
- II - Etude du système Re - La - O
- III - Oxydes ternaires de type pérovskite contenant
du rhénium et un élément trivalent

GENERALITES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRODUITS UTILISES -

Les oxydes MO ($M = Mg, Fe, Co, Ni, Mn$), M'_2O_3 ($M' = Ga, In, Y$ et lanthanides) et le rhénium métallique sont des produits commerciaux de pureté supérieure à 99,9 %.

Nous avons préparé :

- Al_2O_3 par calcination à $1.100^\circ C$ pendant 2 heures de l'hydroxyde $Al(OH)_3$,
- CaO par calcination à $1.000^\circ C$ pendant 24 heures du carbonate $CaCO_3$,
- SrO par calcination à $1.100^\circ C$ pendant 24 heures de l'hydroxyde $Sr(OH)_2$,
- BaO par hydrogénation à $1.150^\circ C$ pendant 24 heures du bioxyde BaO_2 ,
- Re_2O_7 par oxydation en vase clos du rhénium métallique entre 400 et $420^\circ C$ (36). Cet oxyde étant très hygroscopique, nous l'avons toujours conservé en ampoules scellées,
- ReO_2 par réduction par le rhénium en ampoules de quartz scellées sous vide de l'heptoxyde Re_2O_7 vers $650^\circ C$ (37),

- ReO_3 par décomposition vers 140°C du complexe formé par Re_2O_7 avec le dioxanne (38). Un dégazage pendant 2 heures, sous vide vers 200°C , est nécessaire pour éliminer les résidus organiques.

La plupart de ces oxydes absorbent facilement l'humidité et le gaz carbonique atmosphériques, aussi nous les avons toujours conservés au dessiccateur sur P_2O_5 .

II - PREPARATION DES COMPOSES -

Nous n'exposerons ici que les préparations des composés anhydres; les préparations des composés hydratés, qui sont plus spécifiques, seront données dans le cours de l'exposé.

Nous avons toujours opéré par voie sèche, mais la technique diffère suivant que la réaction fait intervenir ou non Re_2O_7 .

a) Réactions avec Re_2O_7 :

Nous avons employé suivant le cas 2 méthodes :

1/ - Préparation de $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) -

Le mélange $\text{Re}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{O}_3$ est effectué en proportions convenables en boîte à gants, sous courant d'azote sec, de manière à éviter l'hydratation de Re_2O_7 . La température de réaction (de 400 à 550°C) étant supérieure à celle de sublimation de Re_2O_7 (300°C), il n'est pas nécessaire d'homogénéiser le mélange des deux oxydes qui est chauffé en ampoule de "Pyrex" scellée sous vide. Nous avons alors réaction entre une phase solide M_2O_3 et une phase gazeuse Re_2O_7 .

2/ - Système Re_2O_7 - La_2O_3 -

La réaction ayant lieu dès 300°C , nous avons oxydé directement le mélange $\text{Re} - \text{La}_2\text{O}_3$.

b) Autres réactions :

Nous avons travaillé à des températures variant de 500 à 1.500°C . Les réactions ont lieu dans l'état solide, il n'y a jamais fusion des produits. Les mélanges effectués en proportions voulues sont intimement pulvérisés au mortier d'agate, puis pastillés sous une pression de 12.000 bars. Les oxydes de rhénium se dismutant facilement en donnant du rhénium métallique et l'heptoxyde Re_2O_7 , nous avons le plus souvent travaillé en ampoules scellées sous vide, ampoules de "Pyrex" pour des températures inférieures à 500°C , ampoules de quartz pour des températures supérieures. Au-dessus de 1.200°C , la silice devenant pâteuse, nous avons dû, afin d'éviter l'éclatement, introduire les ampoules à l'intérieur de briques réfractaires. Les températures de chauffe sont généralement déterminées de façon à ce que la réaction soit totale en 24 heures.

III - ANALYSES -

a) Composés $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) :

En calcinant le perrhénate anhydre à 700°C , pendant 20 heures, tout le rhénium part sous forme de Re_2O_7 qui se sublime. On peut ainsi doser par simple pesée Re et M sous formes de Re_2O_7 et M_2O_3 .

b) Composés Re - La - O :

- Nous avons dosé le rhénium par gravimétrie du perrhénate de tétraphénylarsonium (39). L'addition d'acide chlorhydrique est indispensable pour solubiliser les ions La^{3+} et obtenir une bonne granulation du précipité.

- Le lanthane est dosé par gravimétrie de La_2O_3 . Il est d'abord précipité sous forme d'oxalate, il suffit ensuite de le calciner 2 heures à 800°C pour obtenir l'oxyde La_2O_3 .

- L'oxygène est dosé par différence.

IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

a) Thermogravimétrie :

Les études thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une balance électronique "Ugine-Eyraud" type B 60. Nous avons utilisé le plus souvent des montées linéaires de température comprises entre 50 et 250°C par heure. Certaines expériences destinées à isoler des compositions intermédiaires, à domaine d'existence réduit, ont été terminées à température constante. Pour les études sous courant gazeux nous avons adopté un débit de 2,5 l par heure. Les masses de produit mises en jeu sont toujours de l'ordre de 100 à 150 mg.

b) Analyse thermique différentielle :

Les expériences sont réalisées suivant le cas, à l'air ou sous vide, à l'aide d'un appareil construit au laboratoire. Nous avons adopté une vitesse de chauffe élevée (400°C par heure) qui permet d'obtenir des accidents thermiques bien marqués.

c) Radiocristallographie :

Nous avons utilisé différentes techniques suivant que le produit était ou non hygroscopique.

1/ - Produits hygroscopiques -

Nos premiers diagrammes de poudres (composés $M(\text{ReO}_4)_3$ et hydrates, $M = \text{Al}, \text{In}$) ont été effectués sur un appareil C.G.R. dictyobloc équipé d'une chambre Seeman-Bohling. Les échantillons étaient alors scellés sous polythène et examinés par transmission. Les diffractogrammes obtenus sont d'assez mauvaise qualité.

Pour les composés $M(\text{ReO}_4)_3$ et leurs hydrates ($M = \text{Ga}, \text{La}$), les diagrammes de poudres ont été relevés à l'aide d'un diffractomètre à compteur Geiger type 60, équipé d'une chambre Barret et Gérard permettant d'opérer à température déterminée.

2/ - Produits non hygroscopiques -

Nous avons utilisé un diffractomètre C.G.R. type 650.

Ces différents appareils sont équipés d'un monochromateur à cristal de quartz courbe permettant de séparer les radiations parasites ($K\beta$ et $K\alpha_2$) et d'obtenir un foyer très fin. Nous avons utilisé la radiation $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

d) Susceptibilités magnétiques :

Les études thermomagnétiques ont été réalisées à l'aide d'une balance type Foex et Forrer. On mesure la force qu'exerce sur l'échantillon (de 100 à 150 mg) un champ magnétique non uniforme de 6.500 gauss, en appliquant une force de direction opposée de façon à ramener l'échantillon dans sa position initiale. Le déplacement de

l'échantillon est suivi en mesurant la variation d'une capacité à l'aide d'un appareil type proxymètre qui permet d'apprécier des déplacements de 0,8 micron.

e) Masses volumiques :

Les masses volumiques ont été mesurées par pycnométrie dans l'orthoxylène à 25°C. L'échantillon recouvert de xylène est dégazé sous vide pendant 4 heures.

V - PRECISION DES MESURES -

a) Thermogravimétrie :

Les températures mesurées par rapport à la glace fondante sont connues avec une erreur absolue $\Delta t = \pm 2^\circ\text{C}$.

L'incertitude sur les masses provient principalement de la lecture des thermogrammes. En considérant qu'on peut apprécier un déplacement de 1 mm, l'erreur relative $\frac{\Delta m}{m}$ qui est indépendante de la sensibilité de l'enregistrement, est inférieure à 0,5 %. Les nombreuses expériences réalisées ont toujours été conformes à ce résultat.

b) Analyse thermique différentielle :

La programmation utilisée (400°C par heure) ne nous permet pas d'apprécier la température avec une précision supérieure à $\pm 5^\circ\text{C}$.

c) Radiocristallographie :

Pour le relevé des diffractogrammes, nous avons toujours utilisé un étalon interne (CaF_2 ou NaCl). Dans la détermination des paramètres de maille, nous avons éliminé les raies obtenues pour les petits angles ; en effet on observe alors une grande variation de Δd (d : distance interréticulaire) pour un même $\Delta\theta$.

L'erreur absolue moyenne sur les paramètres $\Delta a = 0,002 \text{ \AA}$.

d) Susceptibilités magnétiques :

Compte tenu de toutes les sources d'erreurs, l'incertitude sur les mesures de susceptibilités est toujours inférieure à 0,5 %.

e) Masses volumiques :

La moyenne des mesures de masse volumique donne en général une erreur absolue $\Delta\rho = \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

P R E M I E R E P A R T I E

COMPOSES $M(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Al, Ga, In}$) (40) (41)

[illegible]

La littérature ne mentionne aucun de ces composés.

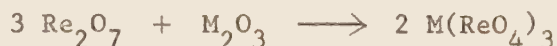
Tous les perrhénates connus jusqu'ici sont préparés par voie aqueuse. Les sels peu solubles sont précipités par addition du cation métallique à une solution d'ions perrhénates et les sels solubles par dissolution dans l'acide perrhénique de l'oxyde, l'hydroxyde ou le carbonate métallique, suivie de l'évaporation de la solution. Cette méthode par voie aqueuse ne permet pas d'obtenir les composés $M(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).

Par voie sèche, seul le composé $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ a été obtenu par oxydation directe d'un mélange $\text{Re} - \text{CaO}$ (23). C'est une méthode semblable qui nous a permis de préparer les perrhénates d'aluminium, de gallium et d'indium trivalent. Nous décrivons successivement la préparation des composés, leur thermolyse, leur réduction par l'hydrogène et l'étude de leurs différents hydrates.

I - Préparation du sel anhydre $M(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

L'oxydation directe d'un mélange $\text{Re} - \text{M}_2\text{O}_3$ ne donne aucun résultat, l'heptoxyde Re_2O_7 formé se sublimant avant de réagir sur le sesquioxyde M_2O_3 .

Nous avons obtenu le perrhénate $M(\text{ReO}_4)_3$ par action directe de Re_2O_7 sur M_2O_3 en ampoule de "pyrex" scellée sous vide. Quelles que soient les proportions relatives des deux oxydes, l'analyse radiocristallographique ne nous a permis d'identifier qu'un seul composé correspondant à la réaction :



Les températures et durées de chauffe sont les suivantes :

- 500°C, 24 heures pour $\text{M} = \text{Al}, \text{In}$
- 450°C, 100 heures pour $\text{M} = \text{Ga}$

Ces conditions opératoires sont les seules qui permettent d'obtenir des composés purs. Elles sont particulièrement impératives pour $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3$, pour lequel la zone de température acceptable est très réduite ($\pm 10^\circ\text{C}$). L'heptoxyde Re_2O_7 se sublimant dès 300°C, il n'est pas nécessaire de pastiller le mélange des deux oxydes. Nous avons donc réaction entre une phase gazeuse Re_2O_7 et une phase solide M_2O_3 .

	Al %	Re %	O %
<u>$\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$</u>			
. Théorique	3,47	71,84	24,69
. Trouvé	3,54	71,74	24,71

	Ga %	Re %	O %
<u>$\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3$</u>			
. Théorique	8,50	68,10	23,40
. Trouvé	8,45	68,15	23,41

	In %	Re %	O %
<u>In(ReO₄)₃</u>			
. Théorique	13,26	64,55	22,19
. Trouvé	13,45	64,37	22,17

Les perrhénates obtenus sont blancs, très hygroscopiques, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Ils sont par contre insolubles dans l'éther et les carbures aromatiques.

Nous donnons dans le tableau I leurs spectres de diffraction x. Ces diffractogrammes présentent de nombreuses raies, signe d'une symétrie cristalline peu élevée. Il ne semble pas y avoir d'analogie entre les spectres des 3 composés.

II - Thermolyse de M(ReO₄)₃

Différents échantillons de M(ReO₄)₃, chauffés à l'air libre avec des montées linéaires de température de 50 à 250°C par heure donnent tous des courbes thermogravimétriques simples. L'oxyde Re₂O₇ se sublime dès sa formation et on atteint, sans intermédiaire, l'oxyde M₂O₃. La figure 1 représente l'aspect des thermogrammes pour une élévation de température de 150°C par heure.

Les températures de début de décomposition sont respectivement :

- 260°C pour Ga(ReO₄)₃
- 300°C pour Al(ReO₄)₃
- 350°C pour In(ReO₄)₃

TABLEAU I

Ga(ReO ₄) ₃ anh.			Al(ReO ₄) ₃ anh.			In(ReO ₄) ₃ anh.		
$\rho=5,41 \text{ g/cm}^3$			$\rho=4,89 \text{ g/cm}^3$			$\rho=5,84 \text{ g/cm}^3$		
d (Å)	:	I/I ₀	d (Å)	:	I	d (Å)	:	I
6,06	:	14	9,47	:	ff	7,02	:	ff
5,47	:	8	6,57	:	ff	6,22	:	ff
4,84	:	29	4,76	:	f	5,27	:	f
4,62	:	8	4,32	:	m	4,53	:	F
4,35	:	33	4,23	:	F	3,98	:	F
4,15	:	20	3,75	:	f	3,83	:	F
4,05	:	29	3,69	:	FF	3,77	:	FF
3,847	:	23	3,54	:	m	3,60	:	f
3,674	:	100	3,42	:	F	3,52	:	F
3,504	:	15	3,32	:	m	3,47	:	f
3,477	:	17	3,26	:	ff	3,26	:	m
3,348	:	14	3,17	:	f	3,20	:	F
3,184	:	47	2,764	:	F	3,08	:	m
3,087	:	15	2,672	:	f	2,672	:	f
2,966	:	50	2,545	:	ff	2,519	:	ff
2,688	:	10	2,332	:	m	2,412	:	f
2,513	:	17	2,310	:	m	2,158	:	ff
2,473	:	17	2,231	:	F	2,125	:	ff
2,384	:	31	2,211	:	F	1,990	:	ff
2,360	:	31	2,167	:	ff	1,831	:	ff
2,296	:	13	2,144	:	ff	1,783	:	ff
2,252	:	7	2,108	:	f		:	
2,184	:	8	1,967	:	m		:	
2,140	:	12	1,872	:	m		:	
2,074	:	45	1,838	:	m		:	
1,909	:	12	1,707	:	f		:	
1,879	:	15	1,695	:	f		:	
1,857	:	16		:			:	
1,796	:	23		:			:	
1,751	:	18		:			:	
1,679	:	17		:			:	
1,617	:	27		:			:	
1,552	:	17		:			:	
1,527	:	15		:			:	
1,487	:	12		:			:	
1,416	:	19		:			:	
	:			:			:	

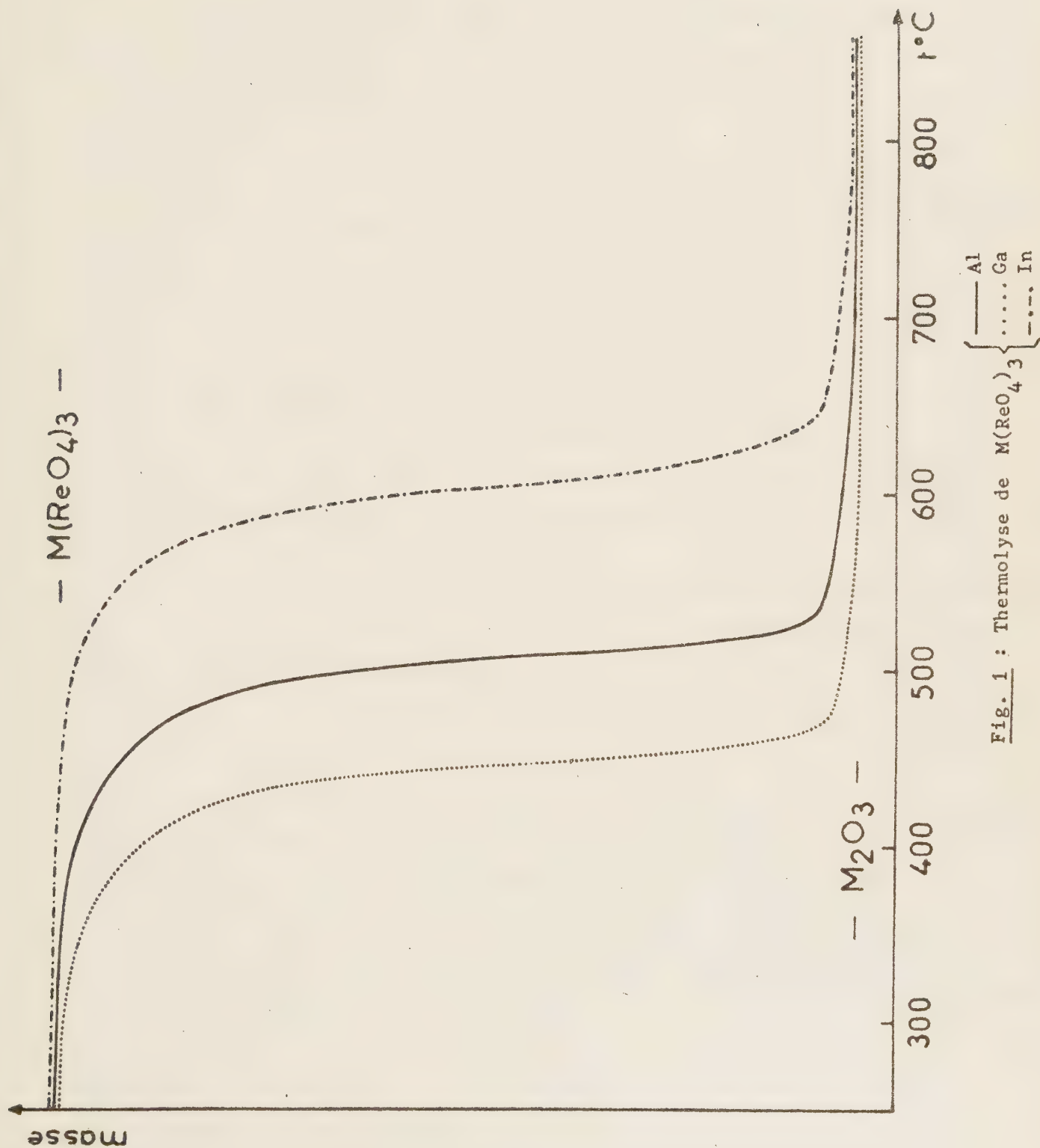


Fig. 1 : Thermolyse de $M(\text{ReO}_4)_3$ { Al Ga In }

On observe donc une croissance progressive de la stabilité thermique du gallium à l'aluminium et de l'aluminium à l'indium. La faible stabilité thermique de $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3$ explique que nous ayons eu beaucoup de difficultés pour l'obtenir.

Sous vide dynamique l'aspect des thermogrammes est semblable, les températures de décomposition étant abaissées de 50°C environ.

III - Réduction par l'hydrogène de $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$

Nous avons suivi la réduction à la thermobalance avec une vitesse de chauffe de 150°C par heure (figure 2).

La réduction du perrhénate d'aluminium commence vers 200°C et est pratiquement terminée à 300°C. On obtient directement l'oxyde Al_2O_3 suivant la réaction :



Pour les sels de gallium et d'indium, la réduction par l'hydrogène procède en deux étapes. Tout d'abord, entre 125 et 365°C pour Ga et entre 240 et 300°C pour In, le perrhénate est réduit en rhénium métallique et en oxyde M_2O_3 . Dans un deuxième temps, entre 515 et 735°C pour Ga et entre 330 et 460°C pour In, on observe la réduction de l'oxyde M_2O_3 en métal (Ga ou In) qui forme un dépôt argenté sur la nacelle.

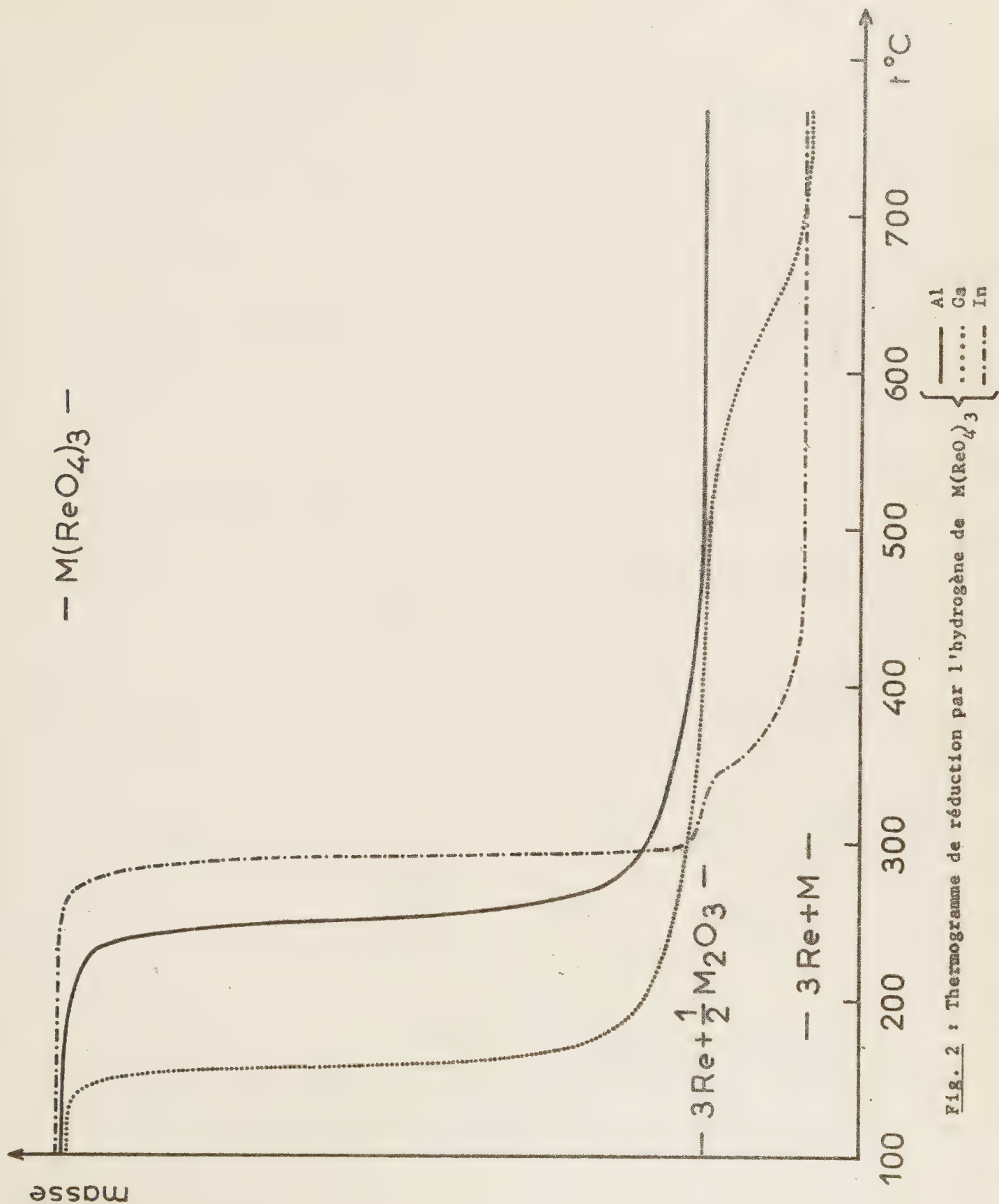
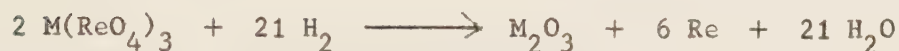


Fig. 2 : Thermogramme de réduction par l'hydrogène de $M(\text{ReO}_4)_3$

Nous avons ainsi successivement les 2 réactions :



Relativement à l'hydrogène, les stabilités respectives des trois sels les classent dans le même ordre que leurs stabilités thermiques.

IV - Etude des différents hydrates

a) Préparation des composés de degré d'hydratation maximum -

Nous sommes parti du perrhénate anhydre $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$ que nous avons dissous dans l'eau. La dissolution est instantanée et conduit à une solution limpide et incolore.

Par concentration lente à température ordinaire, au dessiccateur sur CaCl_2 , de la solution aqueuse, nous avons obtenu les hydrates :

- $\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$, 8 H_2O
- $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3$, 4,5 H_2O
- $\text{In}(\text{ReO}_4)_3$, 4,5 H_2O

Pour le gallium et l'indium, nous n'avons pas pu isoler le sel octohydraté. Nous avons cependant aperçu des cristaux analogues à ceux du perrhénate d'aluminium octohydraté, mais ceux-ci se décomposent dès leur formation pour donner le sel à 4,5 H_2O .

b) Déshydratation thermique des hydrates à 8 et 4,5 H₂O

Nous avons suivi cette déshydratation par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

Les courbes thermogravimétriques sont semblables pour les trois sels ; elles font apparaître une série de paliers correspondant aux hydrates à 4,5, 3 et 1 H₂O pour le sel d'aluminium, 3 et 1 H₂O pour les sels de gallium et d'indium. Nous donnons les thermogrammes obtenus pour une montée linéaire de température de 50°C par heure (figure 3).

Les domaines d'existence des différents hydrates et des composés anhydres, observés dans ces conditions, sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

M	:	Al	:	Ga	:	In
M(ReO ₄) ₃ , 8 H ₂ O	:	jusqu'à 48°C	:		:	
M(ReO ₄) ₃ , 4,5 H ₂ O	:	de 73 à 87°C	:	jusqu'à 51°C	:	jusqu'à 48°C
M(ReO ₄) ₃ , 3 H ₂ O	:	de 104 à 109°C	:	de 75 à 93°C	:	de 74 à 84°C
M(ReO ₄) ₃ , H ₂ O	:	de 143 à 209°C	:	de 114 à 173°C	:	de 102 à 157°C
M(ReO ₄) ₃ anh.	:	à partir de 267°C	:	à partir de 232°C	:	à partir de 183°C

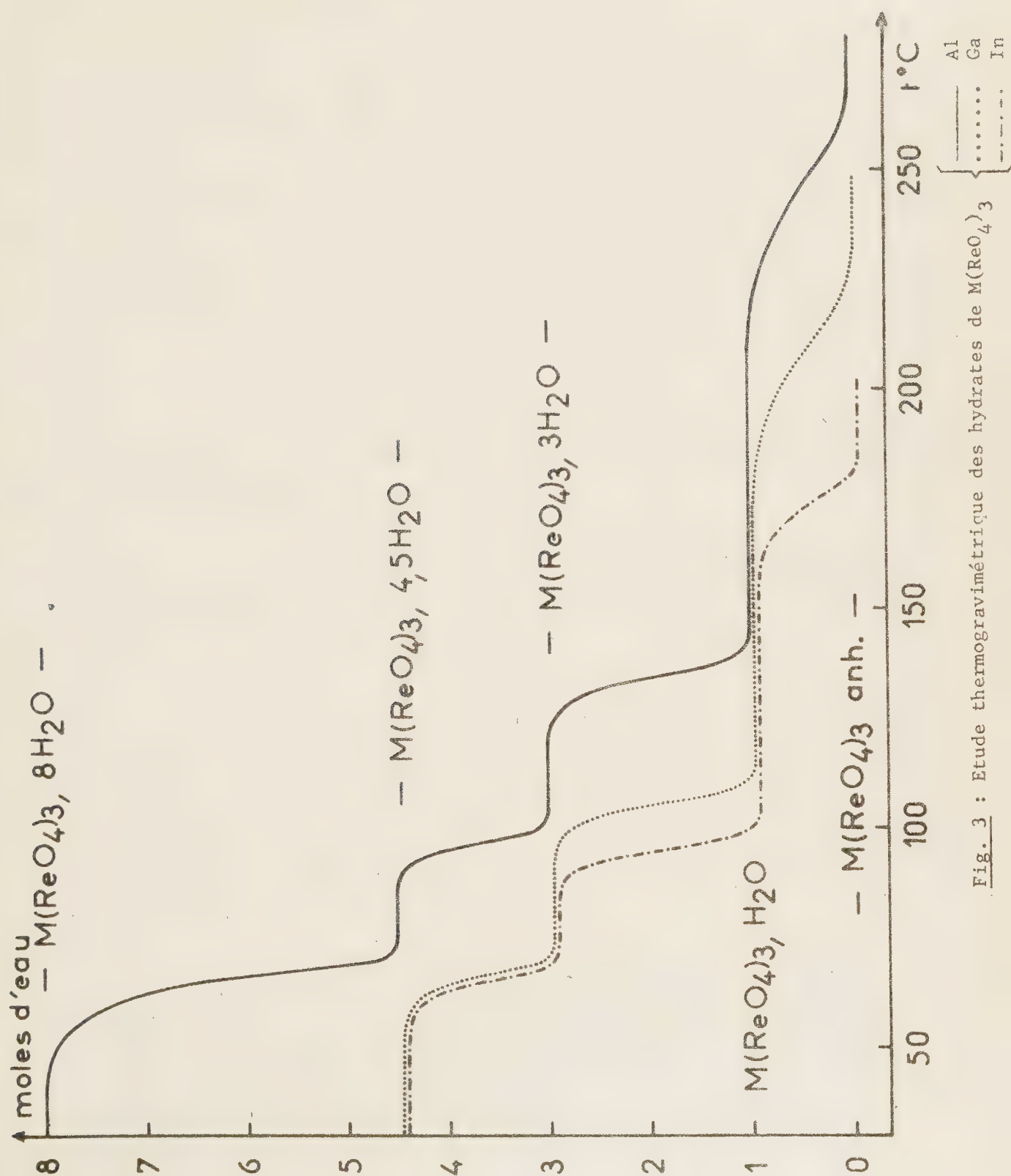


Fig. 3 :

Les courbes d'A.T.D. sont également semblables pour les trois sels. La figure 4 montre celle obtenue pour le gallium. On observe une série de pics endothermiques attribuables aux réactions.



La vitesse de chauffe (400°C par heure) explique que, les accidents apparaissent à des températures nettement plus élevées qu'en analyse thermogravimétrique.

Nous avons isolé les hydrates intermédiaires en arrêtant la perte d'eau aux paliers thermogravimétriques correspondants qui sont tous très nets.

Nous donnons dans le tableau III les diffractogrammes x des hydrates du sel de gallium obtenus à l'aide d'une chambre Barret et Gérard en opérant à température déterminée. Ceux des sels d'aluminium et d'indium, réalisés en chambre Seeman-Bohling sur un échantillon scellé sous polythène, sont nettement moins bons ; nous les donnons dans la partie annexe.

Les diffractogrammes des hydrates à 4,5 H₂O sont semblables pour les trois sels ; cette similitude est illustrée par la figure 5. On observe également de grandes analogies dans les spectres des trihydrates. Aussi nous pensons que les hydrates à 4,5 H₂O et aussi probablement ceux à 3 H₂O constituent des familles de composés isomorphes.

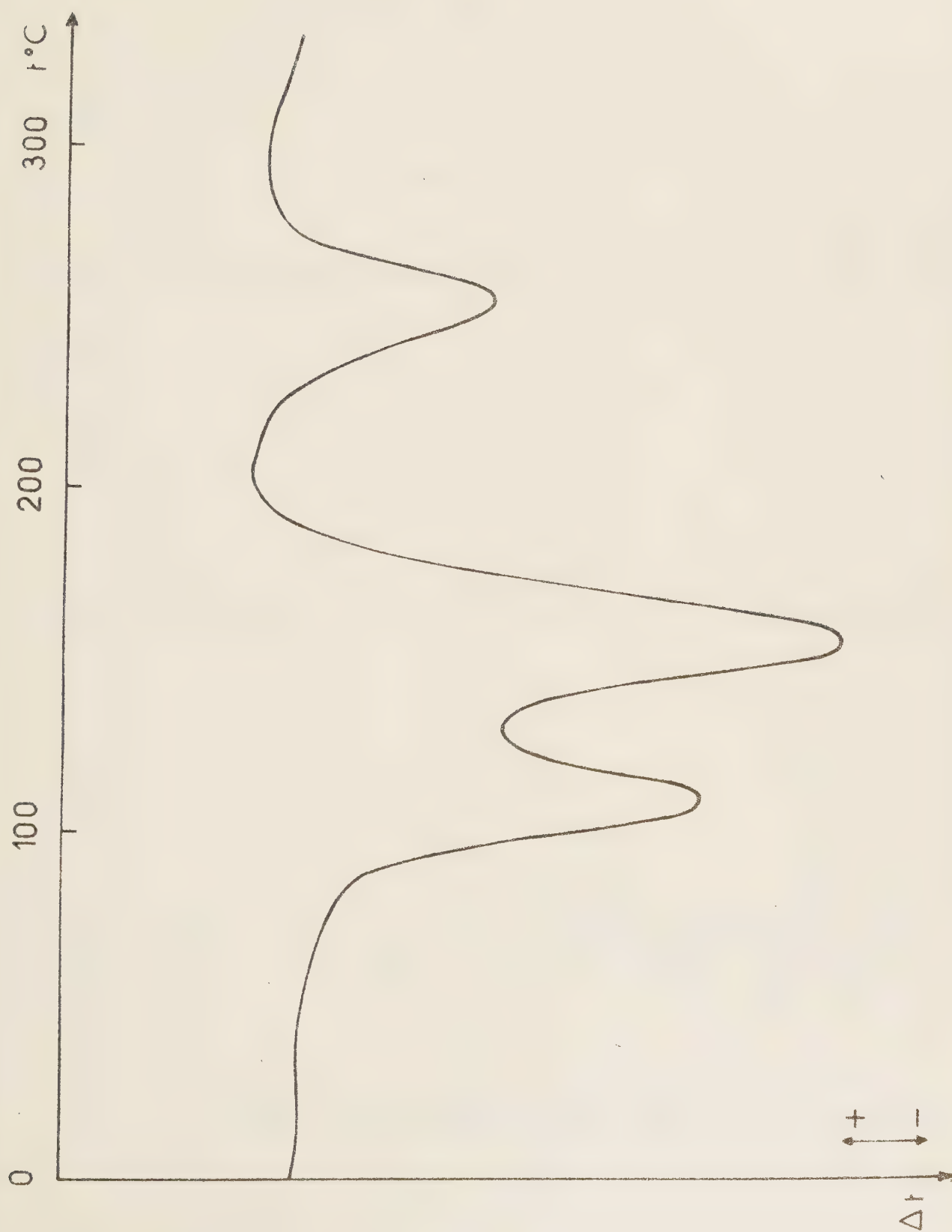


Fig. 4 : A.T.D. de la déshydratation de $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$

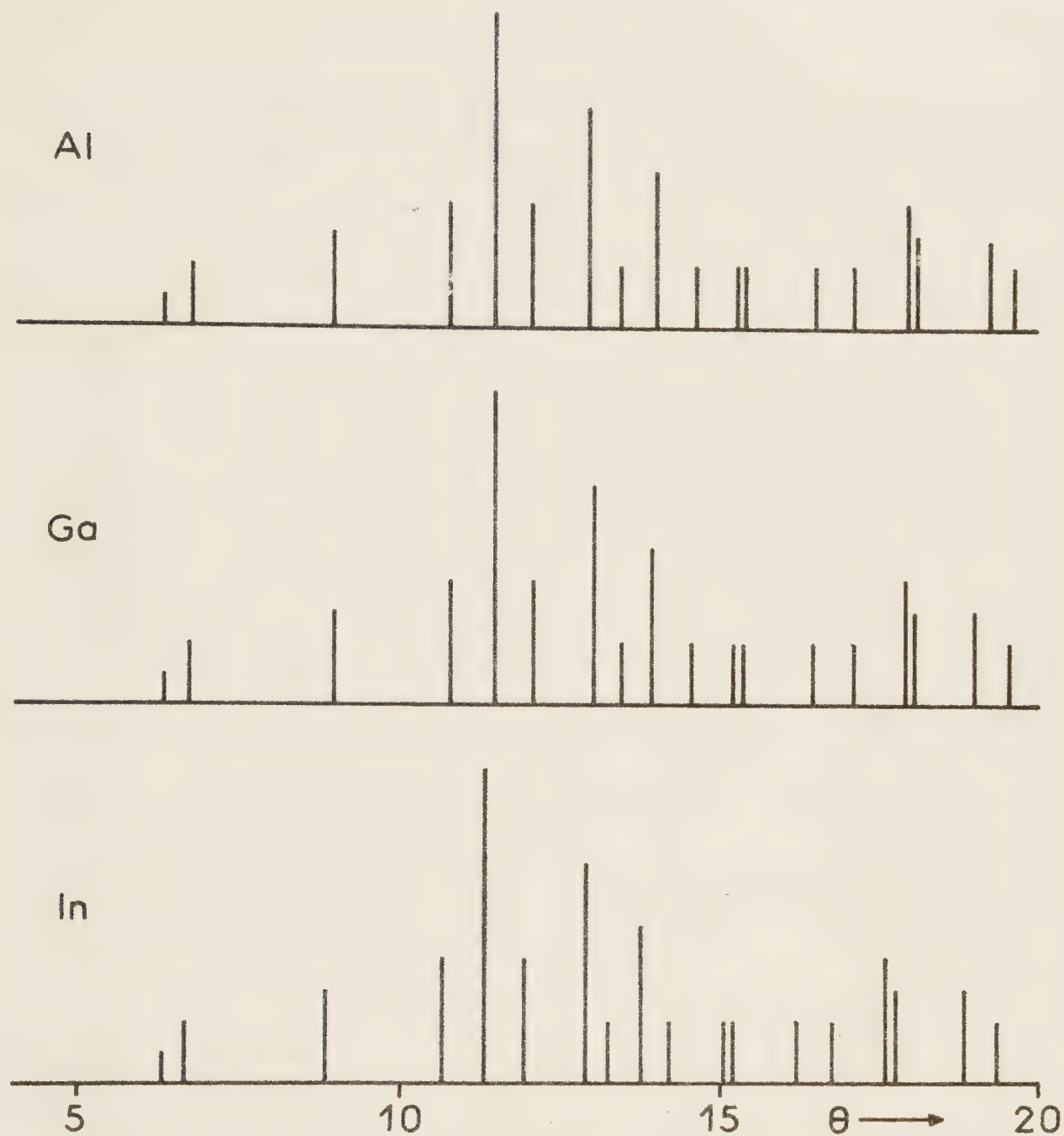


Fig. 5 : Diffractogrammes X des composés $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$

TABLEAU III

Ga(ReO ₄) ₃ , 4,5 H ₂ O		Ga(ReO ₄) ₃ , 3 H ₂ O		Ga(ReO ₄) ₃ , H ₂ O	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
7,02	13	5,98	27	5,90	13
6,60	15	5,64	22	5,035	13
4,95	26	4,90	29	4,897	12
4,13	42	4,48	67	3,983	4
3,880	100	4,13	70	3,601	100
3,690	37	4,02	14	3,184	19
3,424	69	3,863	54	3,056	16
3,312	23	3,735	39	2,986	10
3,206	49	3,645	20	2,910	7
3,066	17	3,463	100	2,761	6
2,938	17	3,386	73	2,688	5
2,910	17	3,206	80	2,554	35
2,720	17	3,097	53	2,360	8
2,620	17	2,680	55	2,325	6
2,506	37	2,569	23	2,296	8
2,486	25	2,466	23	2,199	4
2,366	26	2,396	12	2,111	29
2,302	17	2,372	16	2,079	47
2,252	10	2,257	33	1,812	25
2,189	14	2,241	32	1,726	16
2,149	40	2,184	16	1,697	7
2,061	32	2,130	16	1,625	33
2,030	15	2,083	80	1,502	8
2,004	29	2,052	26	1,462	8
1,992	27	1,955	21	1,432	9
1,951	29	1,905	41	1,412	17
1,909	22	1,875	44	1,363	15
1,809	21	1,826	44		
1,779	27	1,783	31		
1,714	23	1,738	31		
1,685	15	1,700	25		
1,641	32	1,660	23		
1,596	27	1,633	31		
1,589	22	1,576	24		
1,397	21	1,559	24		
		1,520	22		
		1,433	28		
		1,412	42		

Le tableau IV donne les masses volumiques à 25 °C et les volumes molaires des différents hydrates.

TABLEAU IV

M	$M(\text{ReO}_4)_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$		$M(\text{ReO}_4)_3, 4,5 \text{ H}_2\text{O}$		$M(\text{ReO}_4)_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$		$M(\text{ReO}_4)_3, \text{ H}_2\text{O}$	
	$\rho(\text{g/cm}^3)$	V mol. (cm^3)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	V mol. (cm^3)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	V mol. (cm^3)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	V mol. (cm^3)
Al	3,44	226	4,54	189	4,23	197	4,71	169
Ga			4,67	193	4,39	199	4,86	172
In			4,91	193	4,54	203	5,17	171

Conclusion -

Cette étude montre qu'il existe de grandes analogies entre les perhrénates d'aluminium, de gallium et d'indium trivalent.

Les températures de décomposition et de réduction par l'hydrogène des sels anhydres sont peu différentes. On note cependant une croissance progressive de la stabilité de l'aluminium au gallium et du

gallium à l'indium. Cette évolution est tout à fait normale si nous considérons les grosseurs relatives des ions Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} .

Il est plus remarquable qu'on retrouve pour les trois sels les mêmes hydrates à 1, 3, 4,5 et probablement 8 molécules d'eau, le sel octohydraté n'ayant pu être isolé que pour l'aluminium. L'examen des volumes molaires et la comparaison des spectres de diffraction X nous permettent de donner une explication de cette analogie. En effet, les volumes molaires des hydrates à 1, 3 et 4,5 H_2O sont sensiblement égaux pour les sels des trois métaux. On trouve respectivement : $170 \pm 2 \text{ cm}^3$, $200 \pm 3 \text{ cm}^3$ et $191 \pm 2 \text{ cm}^3$. W.T. SMITH et G.E. MAXWELL (5) ont constaté une égalité analogue des volumes molaires pour les perrhénates di et tétrahydrates de la plupart des métaux divalents. Cette constatation, ajoutée au fait que les hydrates à 3 et 4,5 H_2O des trois sels ont des spectres de diffraction X très semblables, malgré la différence des rayons ioniques des ions M^{3+} , nous conduit à penser que la structure cristalline de ces différents hydrates est conditionnée par l'arrangement des anions ReO_4^- et des molécules d'eau.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DU SYSTEME Re - La - O

-:-:-:-:-:-:-

Dans le système Re(VII)-La-O, on connaît un seul composé : le perrhénate $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$. Divers auteurs l'ont préparé par voie aqueuse et ont isolé plusieurs hydrates, de composition discutée. VEZIRZADE (7) signale, en plus du sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, deux hydrates qu'il décrit comme renfermant respectivement deux et trois molécules d'eau. Plus récemment, dans le cadre d'une étude des perrhénates de tous les lanthanides et d'yttrium, PLYUSHCHEV et COLL. (8) (10) (18) ont isolé et caractérisé par leur spectre de diffraction X, le sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ et les hydrates $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils ont étudié par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle la décomposition de ces deux hydrates. Enfin, dans une étude thermodynamique (19), ils donnent pour schéma de décomposition du sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, l'équation :



Nous verrons que nos résultats ne confirment que très partiellement les études antérieures.

En dehors du perrhénate $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, seul est obtenu un oxyde double : $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ où le rhénium possède le nombre d'oxydation apparent $4 \frac{1}{3}$ (42) à (44).

Notre travail comprend deux parties principales :

- 1/ Composés Re - La - O
- 2/ Etude des hydrates du perrhénate de lanthane

CHAPITRE I

COMPOSES Re-La-O (45) (46)

Le but de cette étude est d'essayer d'atteindre le plus grand nombre possible des composés susceptibles d'exister dans le système Re-La-O.

Pour cela, nous étudierons d'abord les composés produits par action directe des oxydes de rhénium sur l'oxyde de lanthane, puis quelques-unes de leurs propriétés chimiques : stabilité thermique, réaction $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, oxydation par l'oxygène, réduction par l'hydrogène et le rhénium métallique. Ces dernières études ont révélé l'existence de phases nouvelles qu'il n'est pas possible d'obtenir directement.

Le tableau XV montre la filiation des différents composés obtenus telle qu'elle se dégage de ce travail.

A/ REACTIONS DIRECTES : OXYDES DE RHENIUM - OXYDE DE LANTHANE

I - Etude du système $\text{Re}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{O}_3$

Le rhénium s'oxyde facilement en présence d'air ou d'oxygène secs à l'état d'anhydride perrhénique Re_2O_7 . Aussi, pour étudier l'action de l'heptoxyde de rhénium sur l'oxyde de lanthane, nous avons oxydé directement le mélange Re - La_2O_3 .

Les deux corps, pris en proportions voulues, sont intimement mélangés, puis pastillés. Au cours du chauffage, on vérifie aisément, en suivant l'augmentation de masse à la thermobalance, ou la diminution de pression d'oxygène dans un appareil clos, que tout le rhénium métallique passe à l'état de Re_2O_7 . Quelles que soient la valeur du rapport initial $\text{Re}/\text{La}_2\text{O}_3$ et la durée du traitement thermique, la nature des composés obtenus dépend uniquement de la température de réaction. Nous donnons les résultats obtenus en fonction de la température dans le tableau V.

TABLEAU V

Température	Composés obtenus
$300^\circ\text{C} \leq t \leq 500^\circ\text{C}$	$\text{La}(\text{ReO}_4)_3$
$550^\circ\text{C} \leq t \leq 850^\circ\text{C}$	$\text{La}(\text{ReO}_4)_3 + \text{La}_3\text{ReO}_8$
$t \geq 900^\circ\text{C}$	La_3ReO_8

Ces deux rhénates (VII) de lanthane se distinguent nettement :

- Le perrhénate $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ est blanc, faiblement hygroscopique, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Il est par contre insoluble dans l'éther et les carbures aromatiques.

- Le composé La_3ReO_8 est jaune vif, non hygroscopique, insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Il se dissout facilement dans une solution chlorhydrique 0,5 N. Dans l'eau, à 20°C , il s'hydrolyse lentement en donnant le sel $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ en solution et un dépôt d'oxyde de lanthane.

L'analyse chimique des deux composés donne les résultats suivants :

	La %	Re %	O %
<u>La(ReO₄)₃</u>			
. Théorique	15,62	62,80	21,59
. Trouvé	15,70	62,72	21,58
 <u>La₃ReO₈</u>			
. Théorique	57,01	25,48	17,51
. Trouvé	56,95	25,55	17,50

Le tableau VI consigne le diffractogramme X et la masse volumique à 25°C des deux composés.

Le spectre de diffraction X, obtenu pour le perrhénate de lanthane anhydre La(ReO₄)₃, est totalement différent de celui proposé par PLYUSHCHEV et VARFOLOMEEV (10).

II - Etude du système ReO₂ - La₂O₃

Le mélange des deux oxydes, en proportions voulues, est intimement pulvérisé au mortier puis pastillé. Le dioxyde de rhénium s'oxydant rapidement à l'air dès 300°C, nous avons opéré en ampoules de quartz scellées sous vide.

TABLEAU VI

La(ReO ₄) ₃ anh.				La ₃ ReO ₈			
$\rho = 5,32 \text{ g/cm}^3$				$\rho = 7,27 \text{ g/cm}^3$			
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
6,41	9	1,939	21	4,62	4		
5,30	6	1,912	14	3,847	10		
4,62	9	1,884	25	3,616	4		
4,41	20	1,857	18	3,229	32		
4,35	23	1,757	10	3,097	100		
4,21	25	1,745	10	2,976	29		
4,05	11	1,711	15	2,569	9		
3,831	12	1,493	11	2,460	8		
3,690	41	1,431	11	2,348	4		
3,630	39	1,410	11	2,184	28		
3,463	100	1,385	11	2,056	5		
3,336	49			1,924	11		
3,229	12			1,894	11		
3,118	16			1,826	8		
2,829	11			1,809	9		
2,712	8			1,763	16		
2,366	7			1,738	23		
2,279	15			1,714	12		
2,174	18			1,617	14		
2,092	15			1,564	8		
2,026	17			1,545	8		

Aucune réaction n'a lieu en dessous de 800°C, ce qui interdit d'utiliser une enceinte présentant une paroi froide, car à cette température ReO_2 se dismute en oxyde supérieur Re_2O_7 qui se sublime, et en rhénium métallique.

Entre 900 et 1.100°C, quel que soit le rapport moléculaire $\text{ReO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$, nous notons l'apparition d'une phase unique : $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$. Ce composé est obtenu pur en chauffant le mélange $3 \text{ReO}_2 - 2 \text{La}_2\text{O}_3$ à 1.100°C, pendant 48 heures.

Si on chauffe le mélange des deux oxydes au-dessus de 1.100°C, il apparaît un deuxième composé : La_2ReO_5 .

Nous donnons, dans le tableau VII, les résultats de l'analyse radiocristallographique en fonction du rapport moléculaire $\text{ReO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$, pour des mélanges chauffés à 1.200°C, pendant 24 heures.

TABLEAU VII

$\text{ReO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$	La_2O_3	Re	$\text{La}(\text{ReO}_4)_3$	$\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$	La_2ReO_5
0,50	F				F
0,67	m				F
1,00					FF
1,18				m	F
1,33				F	
1,50				FF	
2,00		m	f	m	
3,00		F	m	f	

Dans le système $\text{ReO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ nous observons donc les deux réactions :



Ces deux rhénates (IV) sont d'aspect différent : $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ est noir alors que La_2ReO_5 est brun clair. Tous deux sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques courants ; ils ne sont pas hygroscopiques.

Nous donnons les masses volumiques et les diffractogrammes X de ces composés dans les tableaux VIII et IX.

Pour La_2ReO_5 , nous proposons une maille cristalline dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 6,321$$

$$b = 8,696$$

$$c = 8,925$$

nombre de molécules par maille $Z = 4$

TABLEAU VIII

La ₄ Re ₃ O ₁₂						
ρ=8,04 g/cm ³						
d (Å)	:	I/I ₀	:	d (Å)	:	I/I ₀
5,79	:	11	:	1,783	:	27
5,18	:	18	:	1,760	:	30
5,01	:	18	:	1,711	:	40
4,41	:	7	:	1,674	:	21
4,13	:	5	:	1,662	:	19
3,814	:	8	:	1,617	:	6
3,504	:	18	:	1,594	:	25
3,386	:	100	:	1,586	:	23
3,206	:	67	:	1,506	:	22
2,995	:	18	:	1,478	:	11
2,919	:	31	:	1,460	:	19
2,864	:	45	:	1,439	:	5
2,836	:	67	:	1,416	:	20
2,673	:	9	:	1,395	:	6
2,554	:	20	:	1,358	:	12
2,499	:	6	:	1,350	:	12
2,348	:	17	:	1,335	:	13
2,215	:	27	:	1,315	:	12
2,174	:	18	:	1,267	:	13
2,116	:	22	:	1,248	:	18
2,070	:	37	:	1,239	:	9
2,004	:	14	:	1,223	:	9
1,979	:	30	:	1,210	:	13
1,939	:	33	:	1,185	:	8
1,905	:	9	:	1,116	:	11
1,857	:	13	:	1,147	:	12
1,826	:	17	:		:	

TABLEAU IX

La ₂ ReO ₅						
$\rho_{\text{obs.}} = 7,42 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{cal.}} = 7,362 \text{ g/cm}^3$						
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	:	I/I_0	:	h k l	:	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$
6,32	:	12	:	1 0 0	:	6,321
4,46	:	15	:	0 0 2	:	4,462
3,324	:	100	:	0 2 1	:	3,324
3,162	:	10	:	2 0 0	:	3,161
2,820	:	50	:	2 1 1	:	2,818
2,712	:	32	:	1 0 3	:	2,702
2,493	:	20	:	2 1 2	:	2,473
2,291	:	4	:	1 2 3	:	2,289
2,179	:	12	:	0 4 0	:	2,174
2,061	:	22	:	1 4 0	:	2,056
2,000	:	41	:	1 4 1	:	2,003
	:		:	3 1 1	:	1,996
1,955	:	14	:	0 4 2	:	1,954
1,792	:	33	:	2 4 0	:	1,791
1,754	:	5	:	0 4 3	:	1,755
	:		:	2 4 1	:	1,756
1,714	:	42	:	1 0 5	:	1,718
1,662	:	21	:	2 4 2	:	1,662
1,599	:	4	:	3 2 3	:	1,599
	:		:	1 2 5	:	1,598
1,579	:	5	:	4 0 0	:	1,580
1,557	:	18	:	0 4 4	:	1,557
	:		:	4 0 1	:	1,556
	:		:	4 1 0	:	1,555
1,531	:	3	:	2 1 5	:	1,530
	:		:	3 0 4	:	1,532
	:		:	4 1 1	:	1,532
1,515	:	8	:	3 4 0	:	1,513
1,504	:	5	:	2 5 1	:	1,502
1,489	:	5	:	0 0 6	:	1,487
1,470	:	11	:	4 1 2	:	1,468
1,426	:	3	:	1 1 6	:	1,428
1,412	:	15	:	1 6 0	:	1,413
1,397	:	3	:	2 4 4	:	1,397
	:		:		:	
	:		:		:	

TABLEAU IX (suite)

La ₂ ReO ₅						
d _{obs.} (Å)	:	I/I ₀	:	h k l	:	d _{cal.} (Å)
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	4 0 3	:	1,396
:	:	:	:	1 6 1	:	1,395
1,365	:	12	:	3 0 5	:	1,362
1,326	:	5	:	3 5 1	:	1,326
:	:	:	:	4 3 2	:	1,325
1,301	:	9	:	3 2 5	:	1,300
:	:	:	:	2 6 1	:	1,303
:	:	:	:	0 6 3	:	1,303
1,278	:	14	:	4 4 0	:	1,278
:	:	:	:	1 6 3	:	1,276
:	:	:	:	4 1 4	:	1,276
1,264	:	10	:	5 0 0	:	1,264
:	:	:	:	2 4 5	:	1,264
:	:	:	:	2 6 2	:	1,264
:	:	:	:	4 4 1	:	1,265
1,250	:	3	:	1 0 7	:	1,250
:	:	:	:	5 1 0	:	1,251
1,224	:	2	:	3 5 3	:	1,223
:	:	:	:	0 2 7	:	1,223
1,201	:	9	:	1 2 7	:	1,201
1,185	:	12	:	3 6 1	:	1,184
1,174	:	3	:	4 4 3	:	1,174
1,165	:	11	:	5 0 3	:	1,164
1,150	:	13	:	3 5 4	:	1,150
:	:	:	:	5 3 1	:	1,149
1,147	:	18	:	2 7 1	:	1,147
:	:	:	:	0 7 3	:	1,146
:	:	:	:	1 3 7	:	1,148
1,125	:	3	:	0 6 5	:	1,125
:	:	:	:	5 2 3	:	1,124
1,090	:	12	:	1 1 8	:	1,090
:	:	:	:	3 0 7	:	1,090
:	:	:	:	5 1 4	:	1,091
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

III - Etude du système ReO_3 - La_2O_3

Nous avons utilisé pour cette étude la même technique opératoire que précédemment : réaction en ampoule scellée entre les deux oxydes, intimement pulvérisés et pastillés.

Nous avons exploré tout le domaine de température de 250°C à 1.200°C, en faisant varier les pourcentages respectifs des deux oxydes. L'oxyde ReO_3 ne réagit pas avant de se décomposer ; aucune réaction n'a lieu en dessous de 300°C. Au-dessus de cette température, nous notons l'apparition de phases nouvelles, en mélange avec un rhénate (VII) et assez rarement ReO_2 . Si nous avons pu caractériser certaines phases par leurs diffractogrammes X, il ne nous a pas été possible de les isoler et d'en déterminer la stoechiométrie.

En résumé, par action directe des oxydes de rhénium sur l'oxyde de lanthane nous avons isolé :

- 2 composés du Re (VII) $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ et La_3ReO_8
- 2 composés du Re (IV) $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ et La_2ReO_5

Aucun composé du rhénium (VI) ne peut être obtenu pur par réaction directe.

B/ ETUDE CHIMIQUE DES COMPOSES OBTENUS PAR REACTION
ENTRE LES OXYDES DE RHENIUM ET La_2O_3

I - Stabilité thermique

a) $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$: Sous vide dynamique les thermogrammes de

 $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ ne font apparaître qu'un seul
accident. On observe un départ de Re_2O_7 qui se sublime dès sa
formation, et on aboutit sans intermédiaire au composé La_3ReO_8
suivant la réaction :



Perte de masse :

Théorique 72,61 %

Trouvée 72,62 %

La figure 6 représente l'aspect d'un thermogramme pour une
vitesse de chauffe de 150°C par heure.

La décomposition commence vers 500°C et se termine vers 900°C .
A l'air libre la température de décomposition est sensiblement plus éle-
vée. On observe seulement une légère perte de masse à partir de 700°C .
Il faut chauffer pendant 15 heures à 950°C pour obtenir le composé
 La_3ReO_8 .

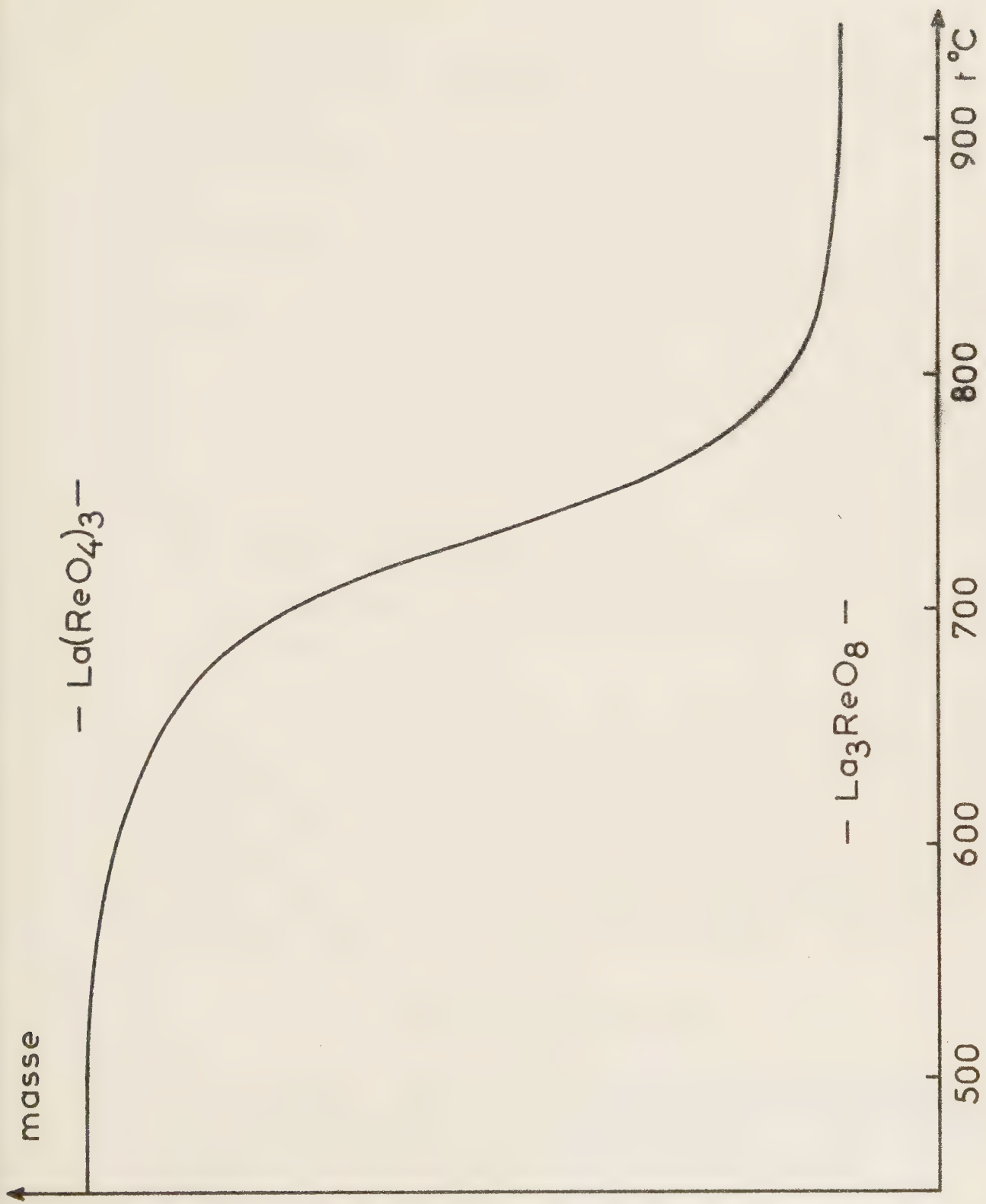


Fig. 6 : Thermolyse de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$

b) La_3ReO_8 : Ce composé est très stable ; à 1.000°C sous
 ----- vide dynamique ou à l'air libre à 1.200°C, nous
 n'observons encore aucune perte de masse.

c) $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12} - \text{La}_2\text{ReO}_5$: Un chauffage prolongé sous vide
 ----- à 1.200°C ne fait apparaître aucune
 décomposition.

II - Etude du système $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 - \text{La}_2\text{O}_3$

Les deux composés, soigneusement pulvérisés, puis pastillés,
 sont chauffés à l'air libre.

Une étude préliminaire, sur un mélange équimoléculaire
 $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, nous a permis de déterminer les conditions opé-
 ratoires optimales. La réaction a lieu dès 500°C, mais il faut chauffer
 à 600°C pendant 24 heures pour voir disparaître la phase La_2O_3 .
 Au-dessus de 700°C, les échantillons perdent du poids par volatilisa-
 tion de Re_2O_7 , du fait de la décomposition thermique de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$.
 Nous avons donc adopté les conditions suivantes :

- température 600°C
- durée de chauffe 24 heures

Dans le tableau X, nous donnons les résultats de l'analyse
 radiocristallographique en fonction de la valeur du rapport moléculaire
 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{ReO}_4)_3$. Il montre qu'une seule réaction a lieu :

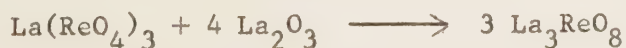


TABLEAU X

Valeur du rapport moléculaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{ReO}_4)_3$	$\text{La}(\text{ReO}_4)_3$	La_3ReO_8	La_2O_3
0,5	FF	m	
1	F	F	
2	f	F	
3	ff	FF	
4		FF	
5		FF	ff

III - Oxydation de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ et La_2ReO_5

Nous avons suivi l'oxydation de ces composés à la thermobalance, sous courant d'oxygène sec; avec une montée linéaire de température de 150°C par heure (figure 7).

a) Oxydation de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$: Le thermogramme d'oxydation de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ présente un seul accident. L'oxydation commence à 295°C et se termine vers 500°C. L'augmentation de masse correspond au passage de tout le rhénium, du

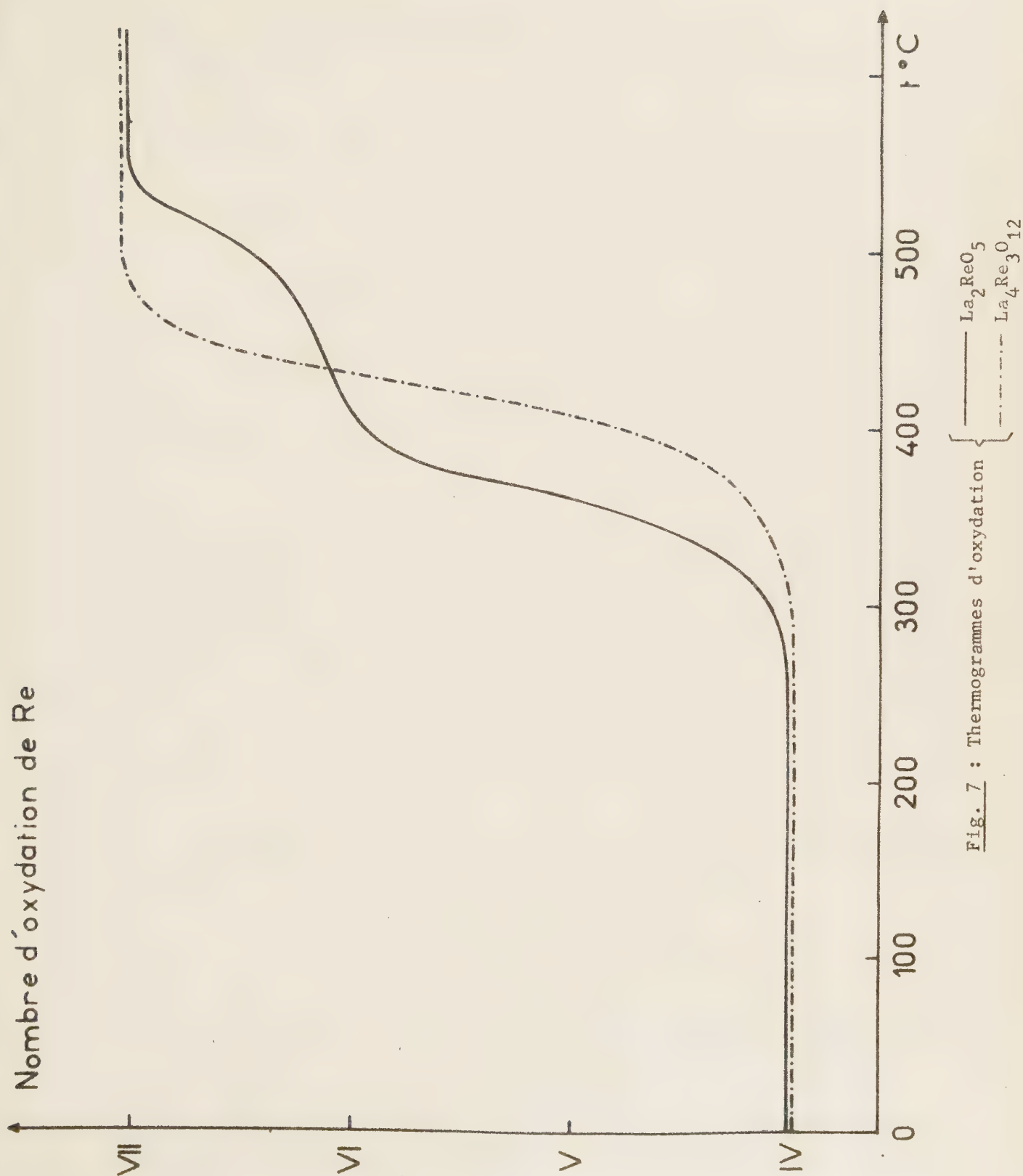


Fig. 7 : Thermogrammes d'oxydation { La_2ReO_5
 $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$

degré d'oxydation IV au degré VII, suivant la réaction en écriture dualistique :



Prise de masse :

Théorique 5,51 %

Trouvée 5,36 %

Il n'est pas possible d'envisager la formation d'oxyde Re_2O_7 libre, qui à cette température aurait quitté la nacelle par sublimation. La totalité de l'heptoxyde Re_2O_7 est donc combinée.

Si nous arrêtons l'oxydation dès le palier, vers 510°C, le produit obtenu est amorphe. Il faut chauffer jusqu'à 600°C pour qu'apparaisse un diagramme de diffraction X caractéristique (tableau XI). On ne retrouve ni les raies de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, ni celles de La_3ReO_8 . On ne décèle pas davantage les raies de l'oxyde de lanthane. De plus, la masse du produit, laissé à l'air ambiant pendant 24 heures, ne varie pas. Tout l'oxyde de lanthane est donc combiné, car à l'état libre, il s'hydrate rapidement en $\text{La}(\text{OH})_3$ à l'atmosphère du laboratoire.

L'oxydation de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ conduit donc à un nouveau composé du rhénium (VII) : $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$ suivant la réaction :



Ce rhénate (VII), de couleur jaune, n'est pas hygroscopique ; il est insoluble dans l'eau et les principaux solvants organiques.

Nous avons étudié sa stabilité thermique en suivant l'évolution de sa masse par thermogravimétrie, à l'air libre, avec une

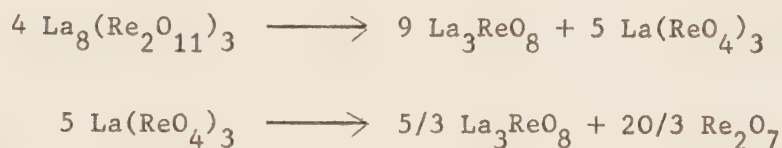
TABLEAU XI

$\text{La}_8(\text{ReO}_{11})_3$				La_2ReO_6			
$d \text{ (Å)}$	I/I_0	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	$d \text{ (Å)}$	I/I_0
4,72	12	1,767	15	6,23	11		
4,35	14	1,738	11	4,82	22		
4,15	10	1,717	13	4,35	12		
3,674	32	1,691	27	3,517	28		
3,437	32	1,665	19	3,373	72		
3,398	31	1,617	18	3,299	95		
3,229	80	1,571	19	3,151	100		
3,046	100	1,381	7	2,957	32		
2,928	51	1,345	11	2,820	70		
2,812	9	1,283	10	2,499	18		
2,415	29	1,268	9	2,313	6		
2,366	8	1,233	11	2,111	29		
2,169	9	1,213	12	2,000	57		
2,056	8	1,206	12	1,847	16		
1,971	39			1,809	20		
1,920	18			1,711	28		
1,872	16			1,600	39		
1,829	25			1,399	17		

vitesse de chauffe de 150°C par heure. La perte de masse commence vers 700°C, température que nous avons également notée pour le début de la décomposition de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$. Deux analyses radiocristallographiques faites, l'une avant, l'autre sitôt après le début de décomposition, donnent les résultats suivants :

- 680°C $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$ (FF)
- 720°C La_3ReO_8 (F), $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ (m)

Ceci nous conduit à adopter le schéma de décomposition suivant :



Ces deux réactions sont probablement simultanées, la vitesse de la seconde étant conditionnée par celle de la première.

b) Oxydation de La_2ReO_5 : La courbe thermogravimétrique (figure 7) montre l'existence de deux accidents. Dans un premier temps, entre 265 et 430°C, on observe la formation d'un composé où le rhénium semble posséder le nombre d'oxydation 6. Nous avons ensuite, de 470 à 550°C, oxydation du rhénium jusqu'à la valence 7. Une analyse radiocristallographique, faite dès le palier à 560°C, montre que nous sommes alors en présence des deux composés du rhénium (VII) : $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ et La_3ReO_8 . L'augmentation de masse totale correspond à la réaction globale :



Prise de masse :

Théorique	4,43 %
Trouvée	4,37 %

Pour isoler le composé du rhénium (VI), nous avons oxydé La_2ReO_5 en isotherme à la température de 350°C . Après chauffage pendant 12 heures à cette température, l'augmentation de masse correspond à la réaction :



Prise de masse :

Théorique 2,94 %

Trouvée 3,01 %

Le produit obtenu de cette manière est mal cristallisé. Il faut le chauffer sous vide, pendant 10 heures à 500°C , pour qu'apparaisse un spectre de diffraction X caractéristique (tableau XI).

IV - Réduction par l'hydrogène

Nous avons suivi la réduction des rhénates (VII) et des rhénates (IV) par thermogravimétrie, sous courant d'hydrogène sec et désoxygéné, avec une montée linéaire de température de 150°C par heure.

a) $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$: La réduction de ce composé (figure 8) commence
----- dès 250°C . D'abord très rapide (à 350°C , 85 %
du sel est réduit), elle ralentit ensuite considérablement, la réduction

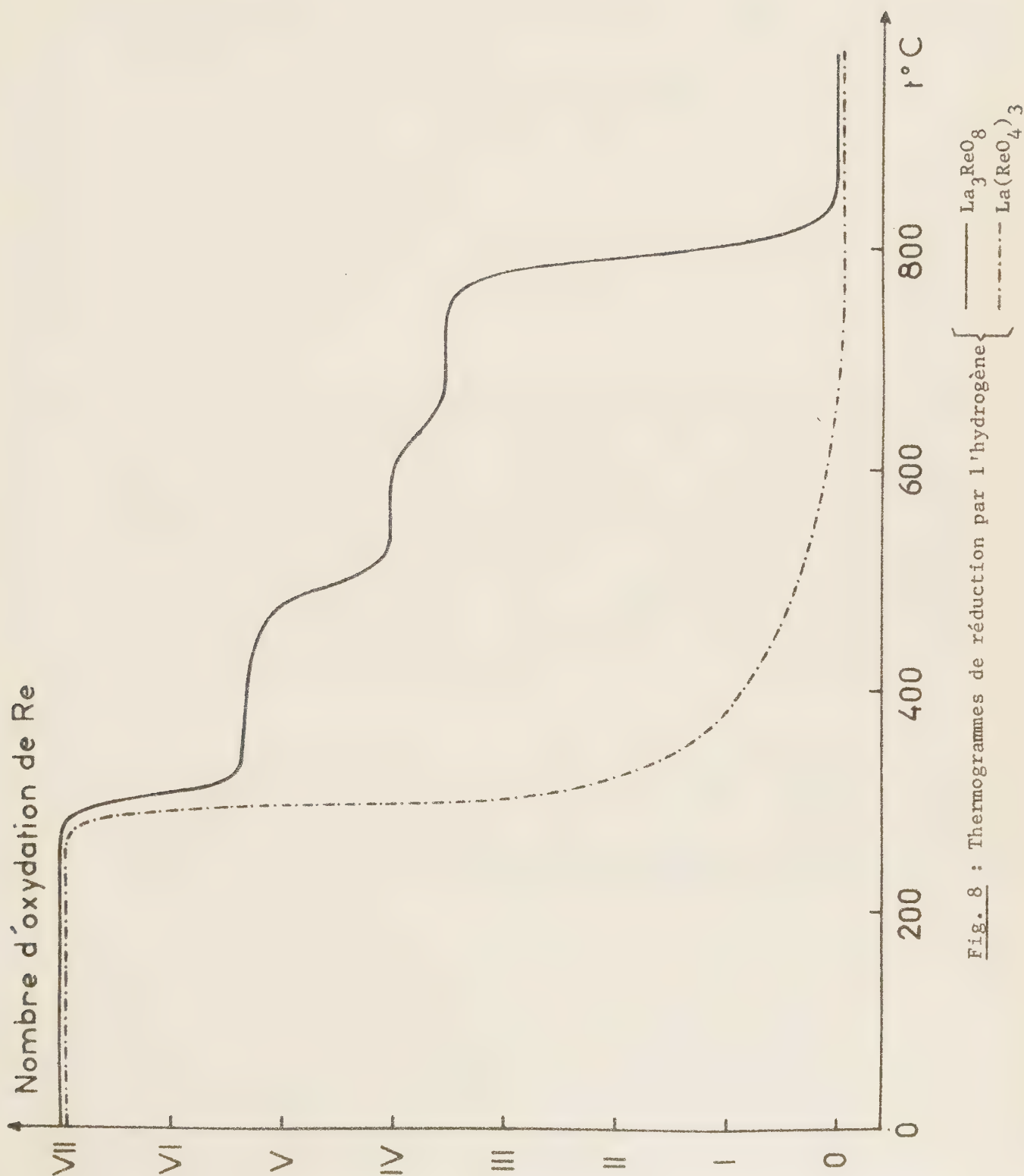


Fig. 8 : Thermogrammes de réduction par l'hydrogène { La_3ReO_8 $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ }

n'étant terminée que vers 750°C. Le rhénium est réduit jusqu'à l'état métallique suivant la réaction :



Perte de masse :

Théorique 18,89 %

Trouvée 18,84 %

b) La_3ReO_8 : Le thermogramme de réduction par l'hydrogène de La_3ReO_8 (figure 8) montre l'existence de trois paliers intermédiaires. Aux différentes étapes de cette réduction, l'analyse radiocristallographique ne fait apparaître ni les raies de l'oxyde de lanthane, ni celles de l'un des oxydes de rhénium. D'autre part, des analyses chimiques faites sur La_3ReO_8 et sur le mélange final $\text{Re} - \text{La}_2\text{O}_3$, conduisent au même rapport atomique $\text{La}/\text{Re} = 3$. Ce rapport atomique $\text{La}/\text{Re} = 3$ est donc conservé dans tous les composés qui apparaissent au cours de cette réduction.

Le premier palier, entre 320 et 460°C, manifeste la formation d'un composé où le rhénium semble posséder le nombre d'oxydation 5 1/3. Ce composé, de formulé probable $\text{La}_{18}\text{Re}_6\text{O}_{43}$, est mal cristallisé. Nous donnons les principales raies de son diffractogramme X dans le tableau XII.

TABLEAU XII

La ₁₈ Re ₆ O ₄₃						
d (Å)	:	I/I ₀	:	d (Å)	:	I/I ₀
3,863	:	11	:	1,912	:	29
3,504	:	21	:	1,890	:	26
3,229	:	54	:	1,868	:	24
3,097	:	59	:	1,812	:	22
3,035	:	84	:	1,732	:	33
2,986	:	100	:	1,685	:	31
2,838	:	51	:	1,601	:	22
2,673	:	7	:	1,579	:	20
2,279	:	17	:	1,557	:	19
2,184	:	26	:	1,489	:	16
2,079	:	13	:	1,480	:	16
2,017	:	15	:	1,441	:	10
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

Entre 550 et 580°C, apparaît un second palier correspondant à la formation d'un composé du rhénium (IV), de formule $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$. Ce produit, de couleur brun foncé, est de structure cubique. Nous proposons la maille suivante :

$$a = 10,03 \text{ Å}$$

nombre de molécules par maille $Z = 3$

Nous donnons les distances interréticulaires et les masses volumiques observées et calculées dans le tableau XII.

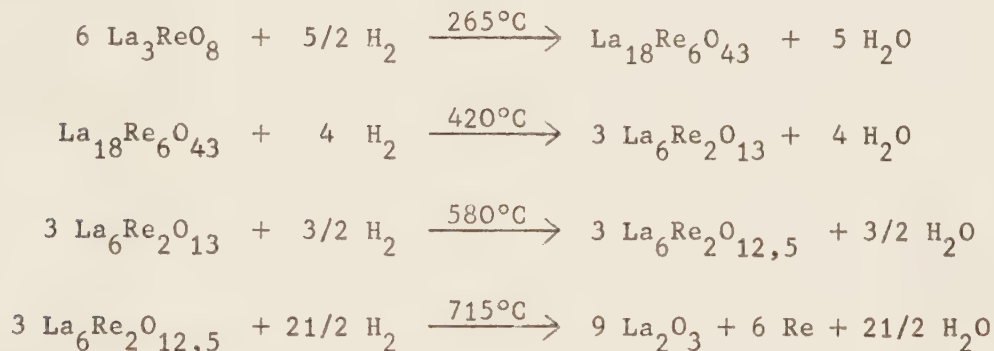
TABLEAU XIII

La ₆ Re ₂ O ₁₃						
$\rho_{\text{obs.}} = 7,12 \text{ g/cm}^3$			$\rho_{\text{calc.}} = 6,977 \text{ g/cm}^3$			
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	:	I/I_0	:	h k l	:	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$
2,348	:	100	:	3 0 0	:	3,343
2,900	:	30	:	2 2 2	:	2,895
2,047	:	35	:	4 2 2	:	2,047
1,745	:	27	:	5 2 2	:	1,746
1,569	:	4	:	4 4 1	:	1,566
	:		:	5 4 0	:	
	:		:	4 4 3	:	
1,443	:	7	:	4 4 4	:	1,447
1,181	:	6	:	8 2 2	:	1,182
	:		:		:	
	:		:		:	

Au-dessus de 580°C commence la réduction de ce rhénate (IV). Entre 675 et 715°C, on observe un troisième palier qui correspond au nombre d'oxydation 3,5 du rhénium. Le spectre de diffraction X de ce composé, qu'on peut écrire La₆Re₂O_{12,5}, est identique à celui du rhénate (IV) précédent.

Ce composé est lui-même réduit, en rhénium métallique et oxyde de lanthane, entre 715 et 870°C.

Nous avons donc successivement les quatre réactions suivantes :



Les pertes de masses respectives aux différents paliers sont les suivantes :

	<u>1er palier</u>	<u>2e palier</u>	<u>3e palier</u>	<u>4e palier</u>
Théorique ...	1,83 %	3,28 %	3,83 %	7,66 %
Trouvée	1,86 %	3,38 %	3,78 %	7,50 %

c) La_2ReO_5 : La réduction de La_2ReO_5 (figure 9) commence ----- à 715°C. Elle conduit directement, vers 920°C, à un mélange de rhénium métallique et d'oxyde de lanthane suivant la réaction :



Perte de masse :

Théorique	5,88 %
Trouvée	5,75 %

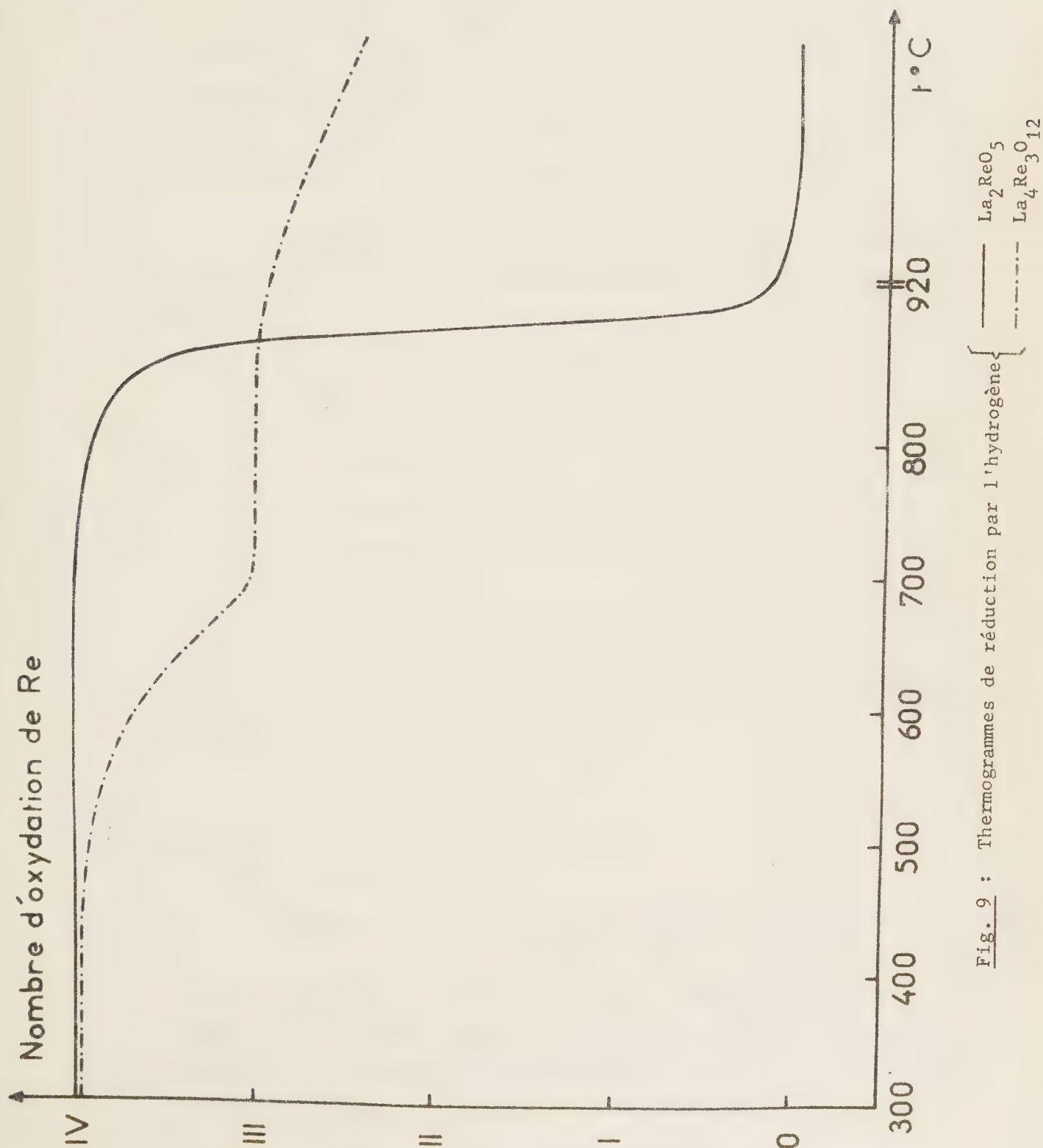


Fig. 9 : Thermogrammes de réduction par l'hydrogène { La_2ReO_5 $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$

d) $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$: La réduction par l'hydrogène de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ (figure 9) procède en deux étapes. Elle débute dès 430°C et on obtient, de 715 à 850°C, un palier correspondant à la formation d'un composé du rhénium (III). La réduction devient ensuite très lente, il faut chauffer pendant plusieurs heures à 1.200°C pour obtenir un mélange de rhénium métallique et d'oxyde La_2O_3 .

Il est facile d'arrêter la réduction au palier intermédiaire qui est très bien marqué. La perte de masse correspond alors à la réaction :



Perte de masse :

Théorique 1,84 %

Trouvée 1,70 %

Le fait que le diffractogramme X du composé obtenu (tableau XIV) ne montre pas les raies de La_2O_3 et que le produit, laissé à l'atmosphère du laboratoire, ne prenne pas de masse, nous permet de considérer la formule $\text{La}_8\text{Re}_6\text{O}_{21}$ comme certaine.

V - Réduction par le rhénium

a) Réduction de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ et La_3ReO_8 : Nous avons obtenu les deux rhénates (IV)

La_2ReO_5 et $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ par réaction dans l'état solide entre un rhénate (VII), l'oxyde La_2O_3 et le rhénium métallique. Là encore, les produits sont intimement mélangés au mortier, pastillés, puis chauffés en ampoules de quartz scellées sous vide.

TABLEAU XIV

La ₁₈ Re ₆ O ₂₁						
d (Å)	:	I/I ₀	:	d (Å)	:	I/I ₀
5,64	:	10	:	1,533	:	5
5,06	:	13	:	1,511	:	13
3,336	:	100	:	1,472	:	6
3,118	:	10	:	1,412	:	8
2,829	:	32	:	1,386	:	8
2,688	:	12	:	1,330	:	4
2,620	:	24	:	1,303	:	8
2,520	:	5	:	1,293	:	6
2,184	:	10	:	1,259	:	11
2,070	:	11	:	1,252	:	9
1,988	:	31	:	1,241	:	5
1,947	:	13	:	1,236	:	5
1,924	:	9	:	1,173	:	9
1,857	:	2	:	1,150	:	10
1,792	:	10	:	1,126	:	7
1,717	:	34	:	1,110	:	5
1,638	:	9	:	1,090	:	5
1,584	:	15	:		:	
	:		:		:	
	:		:		:	

En opérant dans les proportions stoechiométriques les deux rhénates (IV) apparaissent seuls.

Avec $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ nous avons les deux réactions suivantes :



La première a lieu dès 900°C, mais il faut chauffer 48 heures à 1.000°C pour que la réaction soit complète. La deuxième réaction n'a lieu que vers 1.200°C ; il faut chauffer pendant 24 heures à cette température pour obtenir le composé La_2ReO_5 pur.

Avec La_3ReO_8 , nous n'avons la possibilité de préparer à l'état pur que le seul composé La_2ReO_5 . La réaction :



est complète après un chauffage à 1.200°C pendant 24 heures.

Si nous n'ajoutons pas d'oxyde de lanthane, la réduction par le rhénium de La_3ReO_8 conduit toujours à un mélange des deux rhénates (IV). On a alors la réaction :



qui est complète après chauffage pendant 24 heures à 1.100°C.

Nous avons effectué de nombreux essais dans l'espoir de préparer des rhénates (VI) de diverses compositions. Il apparaît des phases nouvelles, souvent les mêmes que celles observées dans l'étude du système

ReO_3 - La_2O_3 . Cependant, ici encore, quelle que soit la température de chauffe, aucune composition ne nous a permis d'isoler un composé pur.

b) Réduction par le rhénium de La_2ReO_5 et $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$:

On n'observe aucune réaction, même après un chauffage prolongé à 1.200°C .

Discussion et conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence de nombreux composés dans le système Re - La - O. Le tableau XV résume l'ensemble de ce travail et montre la filiation des différents composés.

En ce qui concerne le rhénium (VII), nous avons montré qu'il existait à côté du perrhénate normal $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, des composés plus basiques : La_3ReO_8 et $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$. Les différents modes d'obtention de La_3ReO_8 : action directe de Re_2O_7 sur La_2O_3 , thermolyse à l'air ou sous vide de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, action de La_2O_3 sur $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, aussi bien que l'analyse chimique ne laissent subsister aucun doute quant à sa composition. L'existence du composé $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$, que nous n'avons pas obtenu par réaction directe de Re_2O_7 sur La_2O_3 , nous semble également bien établie. Le nombre d'oxydation de Re est donné par le gain de masse lors de l'oxydation par O_2 de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ et confirmé par analyse chimique. Le rapport Re/La résulte de la nature du produit de départ et du fait que le produit final ne contient pas d'oxyde de lanthane. La décomposition thermique relativement facile de $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$ explique que nous n'ayons pu obtenir ce composé par synthèse directe.

Relativement au rhénium (IV), il ne subsiste à notre avis aucun doute quant à l'existence et à la stoechiométrie de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ et La_2ReO_5 . Ces deux produits peuvent être obtenus par deux méthodes différentes, ce qui permet de fixer avec certitude leur composition. Leur identité cristallographique est certaine, les pertes ou gains de masse lors de leur réduction en rhénium métallique ou de leur oxydation en rhénates (VII), et aussi les méthodes de préparation fixent sans ambiguïté le nombre d'oxydation du rhénium. Le composé $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$ pose un problème un peu plus délicat. Nous n'avons pu l'obtenir que comme intermédiaire lors de la réduction par l'hydrogène de La_3ReO_8 . Il est d'autre part remarquable que, si la réduction par l'hydrogène est poursuivie, $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$ conduise à un produit de composition probable $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{12,5}$ individualisé par un palier de réduction net, mais qui possède la même structure cristalline que $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$. La question se pose donc de savoir si nous n'avons pas là une phase présentant des écarts à la stoechiométrie par défaut d'oxygène, ce défaut étant compensé par une diminution du nombre d'oxydation du rhénium. D'autres études seront nécessaires pour préciser ce phénomène.

Le composé du rhénium (III) $\text{La}_8\text{Re}_6\text{O}_{21}$ obtenu lors de la réduction par l'hydrogène de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ ne peut pas être préparé directement à partir du mélange stoechiométrique $9 \text{ReO}_2 - 3 \text{Re} - 8 \text{La}_2\text{O}_3$. La netteté du palier qui lui correspond sur la courbe thermogravimétrique nous permet cependant de considérer son existence et sa composition comme certaines. On connaît très peu d'oxydes ternaires contenant du rhénium (III). Tout au plus peut-on rapprocher ce produit du composé LiReO_2 signalé par R. SCHOLDER et P.P. PFEIFFER (30).

Pour les deux autres produits où le rhénium présente apparemment les nombres d'oxydation 6 et $5 \frac{1}{3}$, nous pouvons tirer de notre analyse des arguments analogues à ceux présentés plus haut, pour affirmer que la composition que nous proposons doit être très proche de la

réalité. Le rhénate (VI) La_2ReO_6 obtenu par oxydation ménagée de La_2ReO_5 n'a pas pu être préparé par action directe de ReO_3 sur La_2O_3 , l'oxyde ReO_3 se dismutant en ReO_2 et Re_2O_7 avant de réagir sur l'oxyde de lanthane. Des essais de réduction par le rhénium des rhénates (VII) se sont également avérés négatifs. Si la formule du rhénate (VI) paraît acceptable, il n'en est pas de même pour le composé $\text{La}_{18}\text{Re}_6\text{O}_{43}$ dont la formule semble exagérément compliquée et où le rhénium possède un nombre d'oxydation non entier. Cette formule nous paraît être la plus probable, mais nous devons noter que la précision de nos méthodes d'étude nous interdit de la considérer comme absolument certaine. Ce produit serait à rapprocher de $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ (43) (44), longtemps considéré comme un rhénate (V) et formulé $\text{La}_2\text{Re}_2\text{O}_8$ (42), et dont la formule et en conséquence le nombre d'oxydation apparent du rhénium ($4 \frac{1}{3}$) n'ont pu être déterminés avec certitude qu'à la suite d'études cristallographiques approfondies (43) (44). Des études récentes signalent d'autres composés où le rhénium existe sous plusieurs états de valence : $\text{CuRe}_4\text{O}_{12}$ (47) où le rhénium possède le nombre d'oxydation apparent $5 \frac{1}{2}$ et $\text{VReO}_{5,5}$ (12) pour lequel des mesures magnétiques montrent que nous avons à la fois du Re^{VI} et du Re^{VII} .

CHAPITRE II

ETUDE DES HYDRATES DU PERRHENATE DE LANTHANE $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ (45)

Les imprécisions concernant le nombre et la nature des hydrates du perrhénate $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, ajoutées au fait que nous avons obtenu pour ce composé un diffractogramme X différent de celui donné par PLYUSHCHEV (10), nous ont amené à entreprendre une étude plus approfondie des hydrates du perrhénate de lanthane.

Nous avons conduit cette étude en associant étroitement trois techniques : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et radiocristallographie.

Nous exposerons successivement : la préparation de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, sa déshydratation thermique, l'hydratation du perrhénate anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ et la déshydratation du monohydrate β .

I - Préparation de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Par évaporation lente, à la température ordinaire, d'une solution aqueuse du sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$, nous avons obtenu le composé tétrahydrate : $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

C'est un solide blanc, légèrement efflorescent à l'atmosphère ambiante. Nous avons obtenu sensiblement le même spectre de diffractionX que PLYUSHCHEV et VARFOLOMEV (10). Nous proposons, pour $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, une maille cristalline monochimique, avec des paramètres voisins de ceux donnés par PLYUSHCHEV (20) pour le perrhénate de cérium tétra-hydraté :

$$\begin{aligned} a &= (11,930 \pm 0,005) \overset{\circ}{\text{A}} \\ b &= (7,655 \pm 0,01) \overset{\circ}{\text{A}} \\ c &= (16,665 \pm 0,005) \overset{\circ}{\text{A}} \\ &= 95^\circ 38' \pm 10' \end{aligned}$$

nombre de molécules par maille $Z = 4$

Nous donnons les distances interréticulaires et les masses volumiques observées et calculées dans le tableau XVI.

II - Déshydratation thermique de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Nous avons suivi la déshydratation du sel de lanthane tétra-hydraté par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

Le thermogramme, avec une montée linéaire de température de 50°C par heure (figure 10), montre nettement deux paliers intermédiaires correspondant respectivement à :

- un trihydrate stable de 42 à 56°C ,
- un monohydrate dont le domaine d'existence s'étend de 73 à 124°C .

A partir de 150°C on obtient le sel anhydre : $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$.

TABLEAU XVI (suite)

La(ReO ₄) ₃ , 4 H ₂ O							
d _{obs.} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{cal.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{cal.} (Å)
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
1,943	18	1 1 8	1,943	:	:	7 1 $\bar{2}$	1,655
:	:	5 0 1	1,942	1,633	7	3 3 $\bar{7}$	1,634
1,912	34	4 3 $\bar{2}$	1,912	:	:	6 2 3	1,634
:	:	0 4 0	1,914	1,609	7	0 3 8	1,609
1,884	15	6 1 1	1,883	:	:	4 4 $\bar{1}$	1,609
:	:	6 0 2	1,883	:	:	4 4 0	1,608
1,864	23	4 3 $\bar{3}$	1,864	1,545	17	6 3 1	1,546
:	:	3 3 4	1,865	:	:	7 1 3	1,546
:	:	0 4 2	1,865	1,478	11	2 3 $\bar{9}$	1,477
1,833	18	1 3 6	1,833	:	:	5 2 7	1,477
1,796	6	1 4 $\bar{3}$	1,796	:	:	3 0 10	1,479
:	:	5 1 5	1,795	1,451	11	5 4 2	1,451
:	:	1 1 $\bar{9}$	1,797	:	:	3 3 8	1,452
1,751	20	6 2 $\bar{2}$	1,751	:	:	3 1 10	1,452
1,726	13	5 3 $\bar{2}$	1,726	:	:	6 0 7	1,450
1,697	23	7 0 $\bar{2}$	1,695	1,388	11	1 5 $\bar{5}$	1,387
1,677	23	5 3 2	1,677	:	:	2 4 $\bar{8}$	1,389
:	:	5 1 6	1,678	:	:	5 2 8	1,389
1,654	6	1 4 $\bar{5}$	1,653	:	:	8 2 $\bar{1}$	1,389
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:

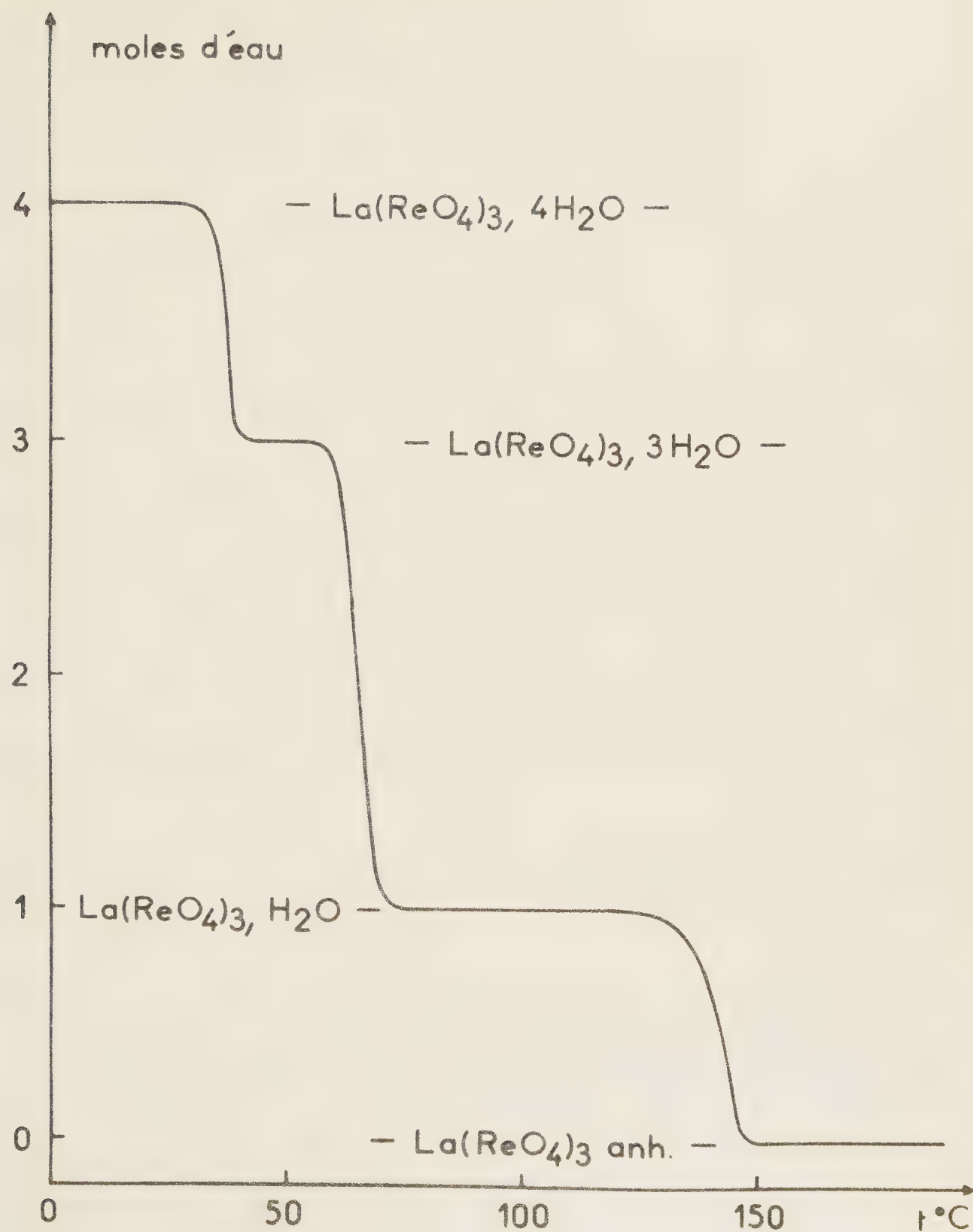


Fig. 10 : Thermogramme de déshydration de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La perte de masse totale correspond à la réaction :

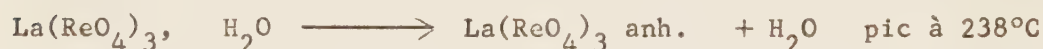
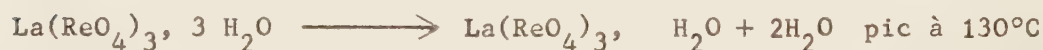


Perte de masse :

Théorique 7,49 %

Trouvée 7,44 %

L'analyse thermique différentielle (figure 11) fait apparaître trois pics endothermiques, attribuables aux réactions :



La vitesse de chauffe utilisée (400°C par heure) explique que les accidents apparaissent pour des températures nettement plus élevées qu'en analyse thermogravimétrique.

Le tri et le monohydrate ont été isolés en arrêtant la déshydratation du sel tétrahydraté aux paliers thermogravimétriques correspondant à leur stabilité.

Nous avons suivi la déshydratation par radiocristallographie, en effectuant des diffractogrammes en cours de déshydratation, à température déterminée. C'est d'ailleurs cette étude radiocristallographique en température, qui nous a permis d'obtenir le spectre du sel anhydre. Nous verrons en effet plus loin que ce dernier se transforme dès qu'il est en contact avec la vapeur d'eau atmosphérique.

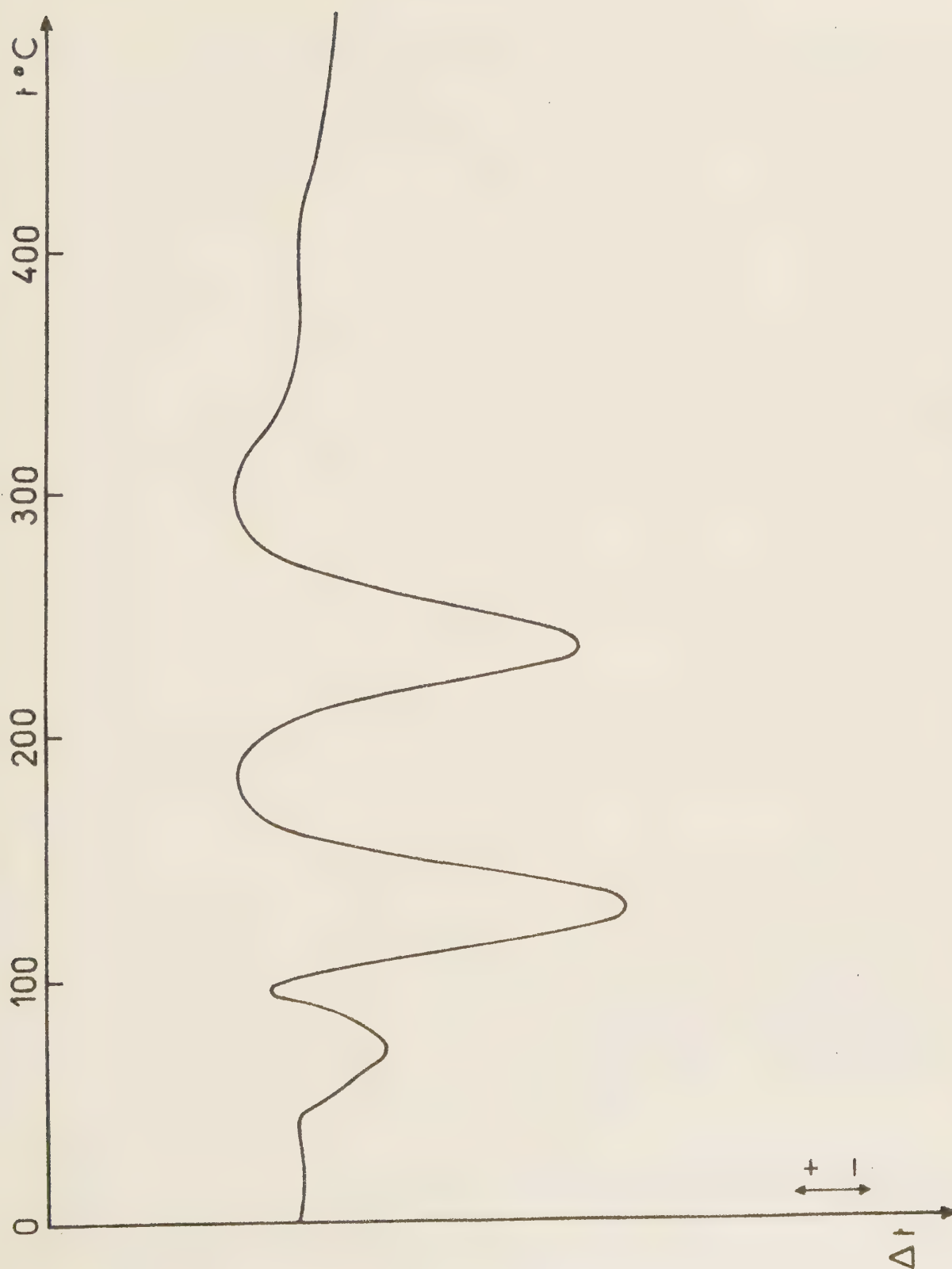


Fig. 11 : A.T.D. de la déshydratation de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Nous donnons, dans le tableau XVII, les spectres de diffraction X et les masses volumiques des hydrates à 3 et 1 H₂O. Notons que le spectre que nous donnons pour le monohydrate diffère sensiblement de celui publié par PLYUSHCHEV (10).

III - Hydratation du sel anhydre La(ReO₄)₃

Abandonné à l'atmosphère du laboratoire à 20°C, le sel anhydre La(ReO₄)₃ fixe de l'eau. L'hydratation est relativement lente, il faut 10 heures pour atteindre la composition La(ReO₄)₃, H₂O.

Prise de masse :

Théorique	2,02 %
Trouvée	2,00 %

L'hydratation s'arrête alors ; après 15 jours cette composition n'a pas varié. Nous avons suivi cette hydratation à la thermobalance, à la température de 20°C (figure 12).

Le spectre de diffraction X de ce monohydrate est totalement différent de celui observé pour le sel La(ReO₄)₃, H₂O, obtenu par déshydratation des hydrates supérieurs. Nous sommes donc en présence de deux variétés allotropiques. Pour différencier ces deux monohydrates, nous désignerons par α le produit obtenu par déshydratation des hydrates supérieurs et par β celui obtenu par hydratation, à la température ordinaire, du sel anhydre.

Nous donnons les distances interréticulaires observées et la masse volumique du composé La(ReO₄)₃, H₂O (β) dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVII

La(ReO ₄) ₃ , 3 H ₂ O				La(ReO ₄) ₃ , H ₂ O (α)			
ρ = 4,57 g/cm ³				ρ = 5,16 g/cm ³			
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
7,02	22	2,302	9	7,82	11		
6,60	11	2,236	18	5,60	5		
5,47	21	2,220	20	3,914	25		
4,98	9	2,159	17	3,767	100		
4,69	24	2,111	27	3,477	19		
4,48	6	2,083	42	3,195	41		
4,31	14	2,017	26	2,919	18		
4,04	53	1,984	18	2,620	5		
3,914	61	1,959	27	2,466	12		
3,720	62	1,912	26	2,415	7		
3,630	100	1,901	26	2,342	9		
3,336	20	1,861	23	2,231	10		
3,276	65	1,843	19	2,159	22		
3,173	31	1,799	19	2,083	7		
3,066	33	1,754	43	1,988	6		
2,986	7	1,714	12	1,932	26		
2,928	46	1,700	10	1,916	22		
2,891	16	1,682	15	1,884	9		
2,812	4	1,674	13	1,843	15		
2,712	26	1,635	8	1,833	13		
2,673	13	1,584	15	1,792	14		
2,605	19	1,515	10	1,584	8		
2,513	17	1,489	17	1,474	8		
2,479	18	1,433	27	1,453	16		
2,330	11						

TABLEAU XVIII

$\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \text{H}_2\text{O} (\beta)$ $\rho = 5,09 \text{ g/cm}^3$				
$d \text{ (Å)}$	I/I_0	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	
6,55	12	2,348	7	
3,880	22	2,307	12	
3,735	100	2,205	12	
3,616	9	2,154	20	
3,517	16	2,125	17	
3,324	4	2,088	10	
3,229	6	1,943	12	
3,162	27	1,912	20	
3,066	25	1,872	20	
2,957	15	1,823	21	
2,526	9	1,786	8	
2,466	5	1,763	15	
2,402	12	1,453	23	
2,378	7	1,433	14	

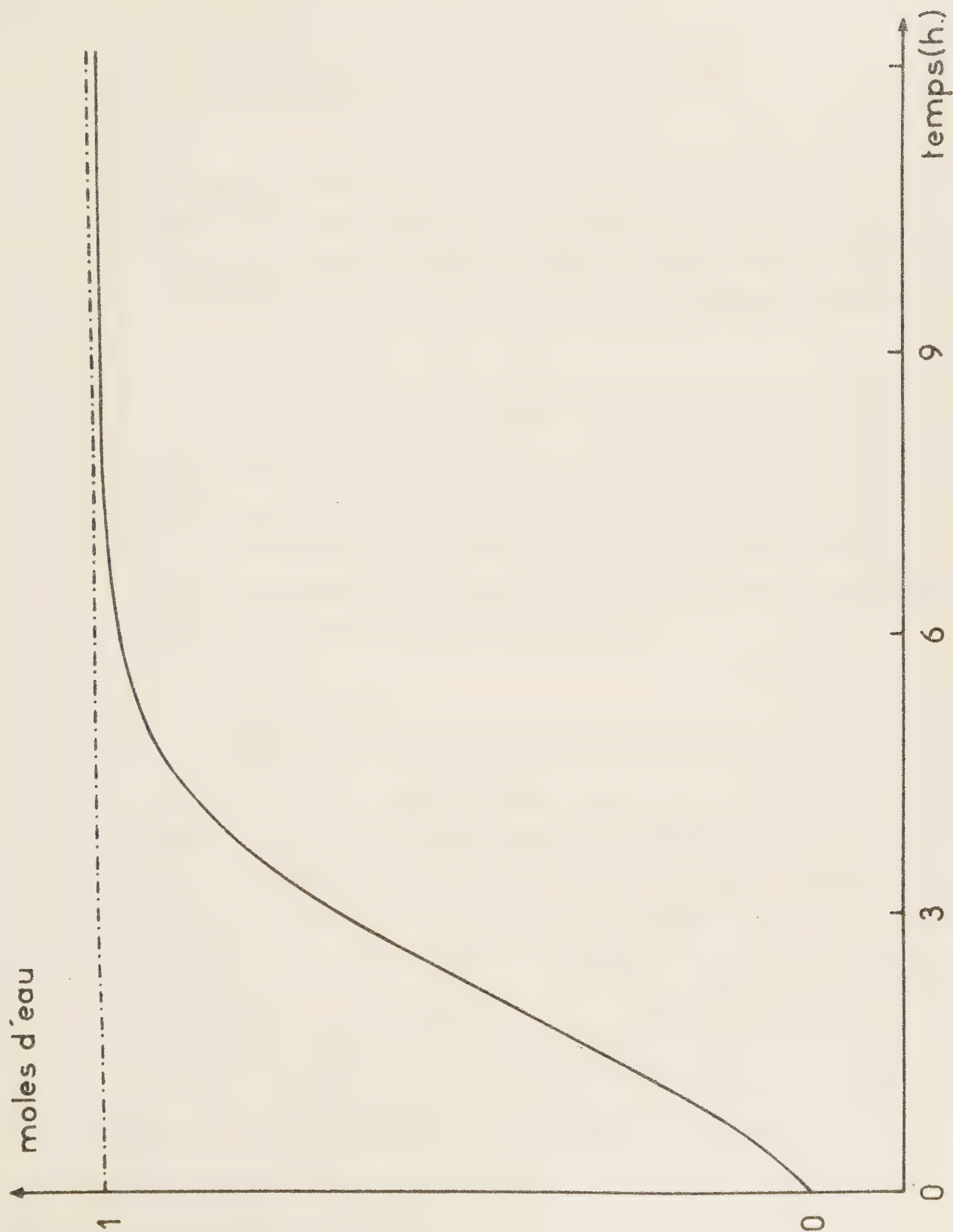


Fig. 12 : Thermogramme d'hydratation de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ anh.

IV - Déshydratation du composé $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \text{H}_2\text{O} (\beta)$

Nous avons suivi cette déshydratation par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Pour que les résultats soient comparables à ceux obtenus pour la déshydratation du monohydrate α , nous avons adopté les mêmes vitesses de chauffe : 50°C par heure en thermogravimétrie et 400°C par heure en analyse thermique différentielle.

a) - Etude thermogravimétrique : La courbe thermogravimétrique (figure 13) fait apparaître une perte d'eau dès 65°C . La déshydratation est d'abord très rapide : à 95°C , 80 % de l'eau est déjà partie. Elle devient ensuite très lente, et il faut atteindre 150°C pour obtenir le sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$. C'est à une température voisine qu'on obtenait le perrhénate anhydre lors de la déshydratation du monohydrate α .

b) Etude en analyse thermique différentielle : La courbe d'analyse thermique différentielle à l'air libre fait apparaître deux pics, les sommets se trouvant respectivement à 99 et 238°C (figure 14). Ce résultat assez étonnant nous a suggéré l'idée de suivre la déshydratation de ce composé par radiocristallographie. Nous avons ainsi constaté, qu'au cours de sa déshydratation, le monohydrate β conservait sa structure tant que la déshydratation n'est pas totale. Inversement nous avons vérifié que le perrhénate anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ mis en présence d'humidité (il suffit d'ouvrir la chambre radiocristallographique, ramenée à la température ordinaire, pendant quelques secondes à l'air ambiant) changeait brusquement de structure pour donner le spectre du monohydrate β . Les

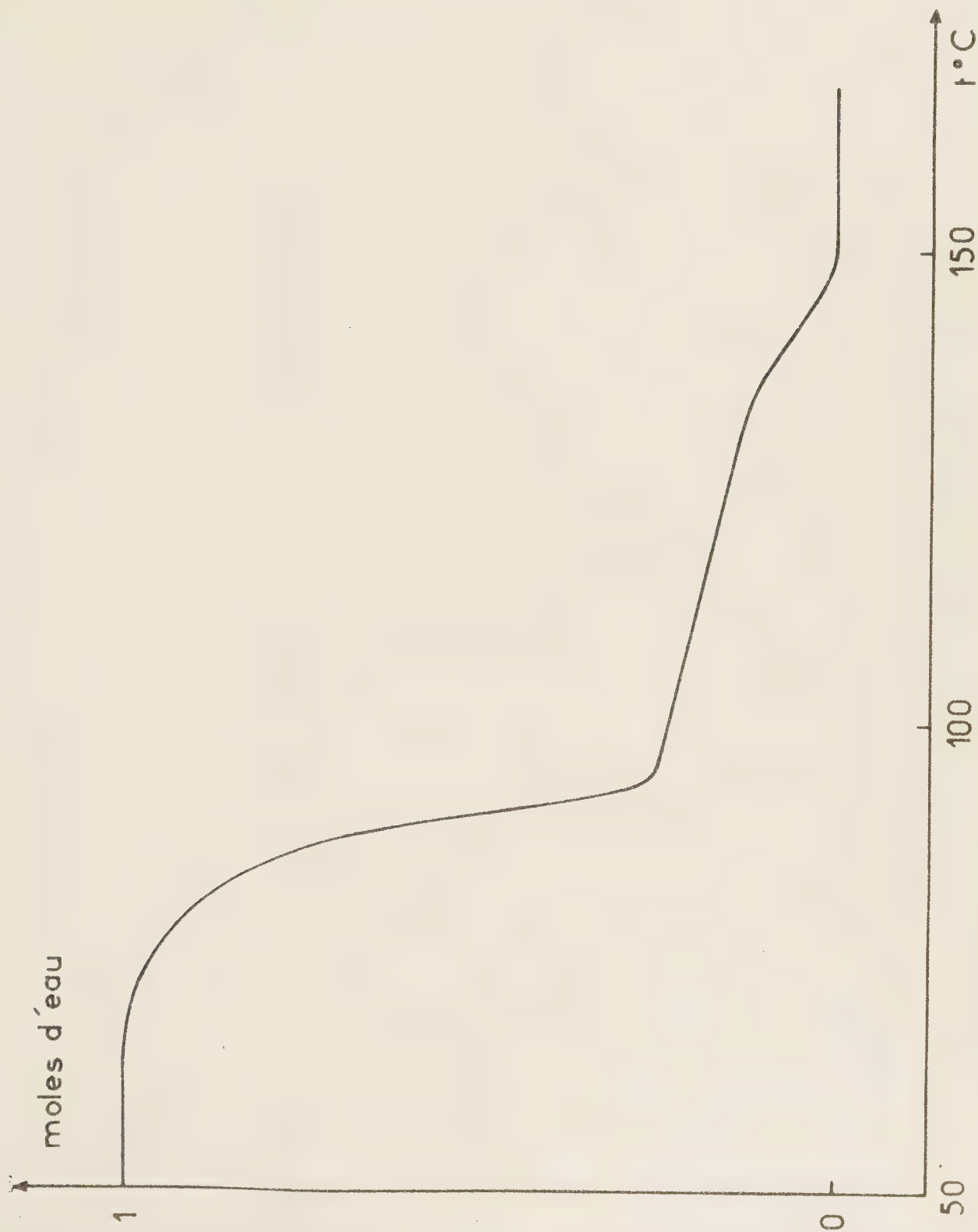


Fig. 13 : Thermogramme de déshydratation de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\beta)$

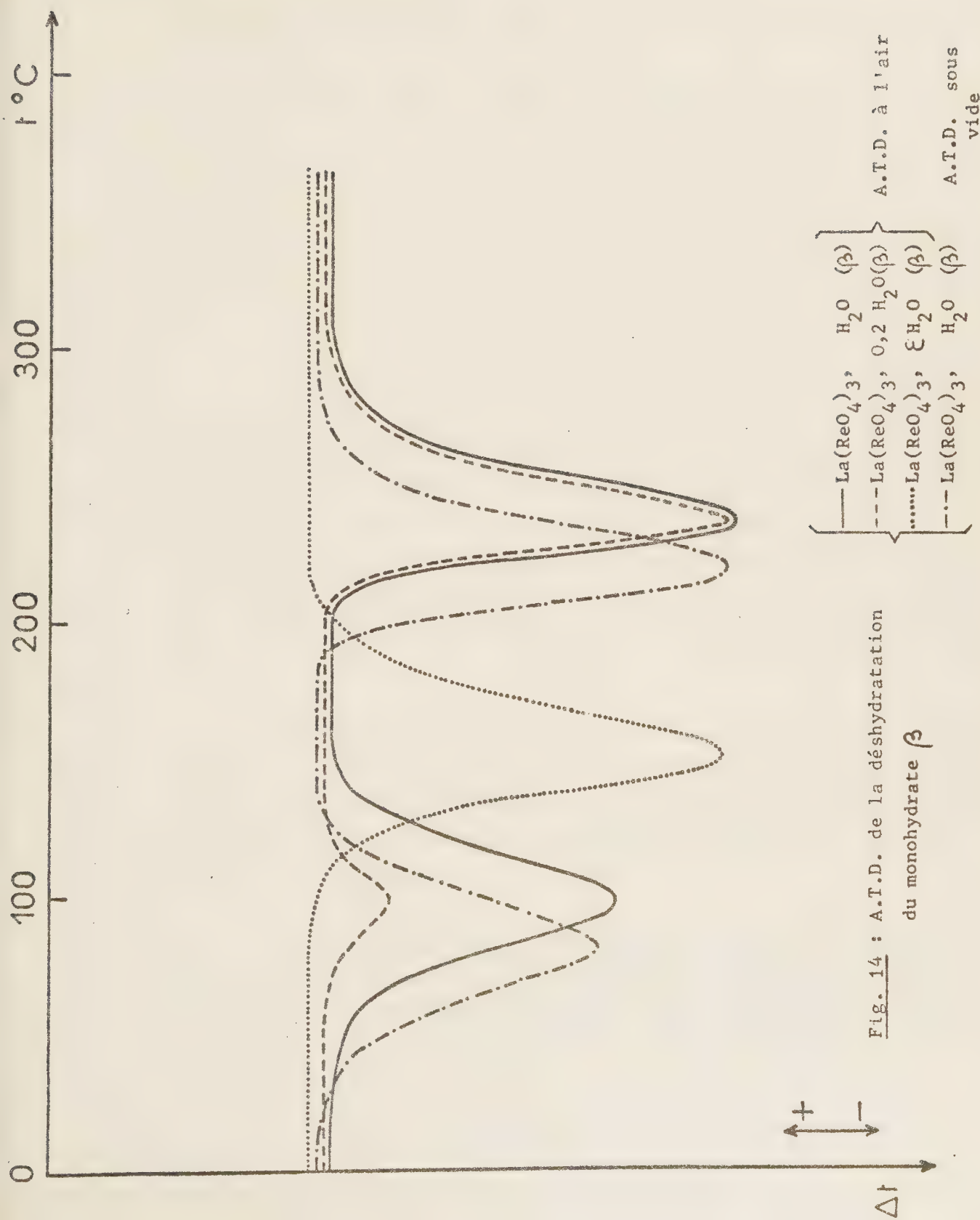
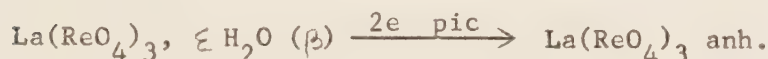
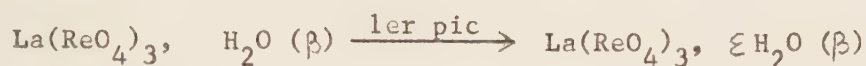


Fig. 14 : A.T.D. de la déshydratation du monohydrate β

deux pics observés semblent donc correspondre aux deux transformations suivantes :



$\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \varepsilon \text{H}_2\text{O} (\beta)$ représente un composé dont la structure cristalline est celle du monohydrate β , mais dont la teneur en eau est de l'ordre de $0,02 \text{ H}_2\text{O}$.

Nous avons ensuite effectué l'analyse thermique différentielle à l'air pour des compositions $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, 0,2 \text{ H}_2\text{O} (\beta)$ et $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \varepsilon \text{H}_2\text{O} (\beta)$ et sous vide du sel $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \text{H}_2\text{O} (\beta)$ (figure 14). Nous constatons sur ces courbes, que le deuxième pic se déplace vers des températures de plus en plus basses, lorsque le monohydrate β renferme de moins en moins d'eau. Ainsi, la transformation a lieu dès 151°C lorsque nous partons du composé $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \varepsilon \text{H}_2\text{O} (\beta)$. L'action du vide est moins sensible, la température du second pic est seulement abaissée de 18°C .

Il semble que la température de la transformation $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \text{H}_2\text{O} (\beta) \longrightarrow \text{La}(\text{ReO}_4)_3 \text{ anh.}$ soit conditionnée essentiellement par la quantité d'eau contenue dans les cristaux, la tension de vapeur d'eau (expérience à l'air et sous vide dynamique) n'ayant qu'une influence nettement moins marquée.

Nous trouvons, pour la déshydratation de ce monohydrate β (maintien de la structure initiale jusqu'à des teneurs en eau extrêmement faibles), des phénomènes analogues à ceux que manifeste l'hémihydrate du sulfate de calcium.

Conclusion -

L'étude des hydrates du perrhénate de lanthane $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$ nous a permis d'isoler et de caractériser, en dehors du sel tétra-hydraté, un trihydrate et deux formes allotropiques du monohydrate. Le monohydrate α , obtenu par déshydratation du trihydrate à 60°C , se transforme directement, vers 130°C , en sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$. La forme β , obtenue par hydratation du perrhénate anhydre, est beaucoup moins stable ; elle perd la plus grande partie de son eau entre 65 et 95°C . Au cours de cette déshydratation, ce composé conserve la même structure. Il est probable que les petites quantités d'eau restant dans le cristal jusque vers 150°C assurent la stabilisation de cette structure.

TROISIEME PARTIE

OXYDES TERNAIRES DE TYPE PEROVSKITE

CONTENANT DU RHENIUM ET UN ELEMENT TRIVALENT (48) (49)

• • • • •

La structure pérovskite et les composés cristallisant dans ce type cristallographique ont fait l'objet de très nombreux travaux depuis les études théoriques de GOLDSCHMIDT (50) sur cette structure. En dehors de la composition simple ABO_3 (A : cation occupant les sites de coordinence 12, B : cation occupant les sites octaédriques), on connaît aussi des composés de formule $AA'B_2O_6$ où deux types de cations existent en coordinence 12, et $A_2BB'O_6$ où deux cations différents occupent les sites de coordinence 6. On connaît enfin des produits de composition $AA'BB'O_6$ où deux cations différents occupent les deux types de sites cationiques.

L'existence de deux cations différents dans les sites de coordinence 12 ne modifie généralement pas sensiblement la structure, ce qui manifeste la distribution statistique des cations A et A'. On observe le plus souvent la formation de solutions solides continues entre les compositions $A_2B_2O_6$ et $A'_2B_2O_6$. Ceci provient du fait que ces sites sont toujours occupés par des cations de charges et de dimensions voisines.

Au contraire, dans les sites octaédriques, le fait de placer deux cations de charges différentes (formule $A_2BB'O_6$) se traduit par l'apparition d'une surstructure ; le paramètre de maille est doublé (groupe spatial O_h^5 - Fm3m) du fait du classement des cations B et B'.

Ce classement, qui s'accompagne d'un accroissement de l'énergie de Madelung du composé, est d'autant plus facile que la différence de charge $q_B - q_{B'}$ est importante (51) (52). Si les charges sont égales, un écart important dans les dimensions des cations B et B' peut également se traduire par un état ordonné. Les octaèdres, qui sont très déformés lorsque les ions B et B' sont en désordre, conservent alors leur régularité ; seules restent distordues les cavités contenant les cations A.

On connaît (32) à (35) des pérovskites ordonnées contenant du rhénium des types : $A_2\text{Re}^{\text{VII}}\text{B}^{\text{I}}\text{O}_6$, $A_2\text{Re}^{\text{VI}}\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$ et $A_2\text{Re}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$ (A = alcalino-terreux ; B^{I} , B^{II} , B^{III} = éléments mono, di ou trivalents). Nous avons repris l'étude amorcée par WARD sur les pérovskites contenant du Re^{V} et l'avons étendue à d'autres éléments trivalents. Nous avons d'autre part préparé des pérovskites contenant du Re^{IV} du type $\text{La}_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$.

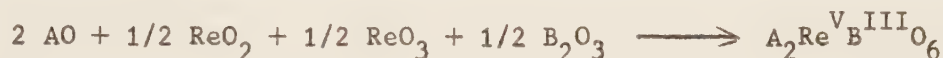
Nous exposerons successivement, la préparation des composés, l'étude du classement des cations dans les sites octaédriques, le calcul des distances caractéristiques anion - cation dans la maille pérovskite, la formation de solutions solides du type $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Re}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$ et les propriétés magnétiques de certains de ces composés.

Nous discuterons enfin les conditions d'existence des pérovskites du type $A_2\text{Re}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$.

I - Préparation des composés

a) Composés du type $A_2Re^V B^{III}O_6$: Nous avons préparé ces
----- composés par réaction dans

l'état solide des oxydes constitutants suivant la réaction :



quand A = Sr B = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Y

quand A = Ba B = La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm et Yb

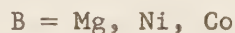
Les oxydes pris en proportions stoechiométriques sont soigneusement pulvérisés, pastillés puis chauffés en ampoules de quartz scellées sous vide. Une température de chauffe de 1.000°C convient pour la plupart des composés, cependant pour Ba_2LaReO_6 et Sr_2GdReO_6 , nous avons dû adopter des températures respectivement de 900 et 1.100°C. Pour obtenir des produits exempts d'impuretés, il est nécessaire de procéder à un préchauffage (de 2 à 24 heures), suivi d'un nouveau broyage et d'un chauffage prolongé pendant 24 heures.

b) Composés du type $La_2Re^{IV} B^{II}O_6$: La température de chauffe
----- très élevée (1.500°C), nécessaire pour obtenir ces composés, rend leur préparation particulièrement délicate.

Nous les avons obtenu initialement par réaction dans l'état solide entre un rhénate (IV) : La_2ReO_5 et l'oxyde MO. La température

de chauffe nous interdisant l'usage d'ampoules de quartz, nous opérions dans un four présentant une paroi froide. Nous observions alors dans tous nos essais, d'une part, une perte de masse due à la sublimation d'une fraction du produit, d'autre part, l'existence à côté de la phase pérovskite, d'une phase pyrochlore ; cette dernière faible pour B = Mg, subsistait pratiquement seule pour B = Zn. Le mélange $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-ReO}_2$ chauffé dans les mêmes conditions ne conduisait à aucun résultat, ReO_2 se dismutant avant de réagir en Re métallique et Re_2O_7 qui quittait la nacelle par sublimation. Dans ces conditions, il était impossible de déterminer avec certitude la stoechiométrie des composés obtenus.

Le seul moyen pour obtenir des composés purs et être sûrs de leur composition était d'opérer en milieu confiné, sans paroi froide ; c'est ce que nous avons réalisé en utilisant, à défaut de platine, des ampoules de quartz enfermées à l'intérieur d'une brique réfractaire. La réaction :



conduit alors à des pérovskites de pureté satisfaisante. Comme pour les composés du Re^{V} il est nécessaire de procéder à un préchauffage (24 heures à 1.200°C) suivi d'un broyage avant un chauffage de 3 heures à 1.500°C .

Pour B = Fe et Mn on obtient invariablement les composés LaFeO_3 et LaMnO_3 en mélange avec des impuretés.

Tous les composés préparés des types $\text{A}_2\text{Re}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$ et $\text{La}_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$ sont noirs excepté $\text{La}_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{NiO}_6$ qui est vert foncé. Ils sont tous insolubles dans l'eau et les solvants organiques courants.

II - Classement des cations dans les sites octaédriques

a) Etude radiocristallographique : Tous ces composés sont
 ----- cubiques, un seul $\text{La}_2\text{Re}^{\text{IV}}\text{CoO}_6$
 présente une légère déformation quadratique. Leurs diffractogrammes X
 sont semblables ; nous donnons à titre d'exemple dans les tableaux XVIII,
 XIX et XX les distances interréticulaires observées et calculées pour
 les composés :



Les diffractogrammes des autres composés sont donnés dans la partie
 annexe.

Ces diffractogrammes correspondent à ce qu'on attend d'une
 pérovskite ordonnée, maille octuple, groupe d'espace $\text{O}_h^5 - \text{Fm}3\text{m}$, où
 les positions des différents atomes sont les suivants :

8 A (par ex. Sr) en c : $1/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 3/4$; (+ translations)

4 B (par ex. Yb) en b : $1/2, 1/2, 1/2$; (+ translations)

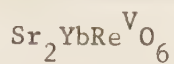
4 B' (par ex. Re^{V}) en a : 0, 0, 0 ; (+ translations)

24 O en e : x, 0, 0 ; 0, x, 0 ; 0, 0, x ;
 $\bar{x}, 0, 0$; 0, $\bar{x}, 0$; 0, 0, $\bar{x}$; (+ translations)

Cette structure est représentée par la figure 15. avec $x = 0,25$

Pour la plupart des composés $\text{A}_2\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$ les raies de
 surstructure (h, k, l impairs) sont assez faibles. Nous avons vérifié
 que ce fait est dû à la faible différence des facteurs de diffusion
 atomique du rhénium et des éléments de lanthanides, et non à l'existence

TABLEAU XVIII



h k l	:	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	:	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	:	$I/I_o \text{ obs.}$	:	$I/I_o \text{ cal.}$
1 1 1	:	4,72	:	4,708	:	< 1	:	0,1
2 0 0	:	4,07	:	4,077	:	19	:	21,3
2 2 0	:	2,882	:	2,884	:	100	:	100,0
3 1 1	:	2,460	:	2,459	:	< 1	:	0,1
2 2 2	:	2,354	:	2,354	:	1	:	1,2
4 0 0	:	2,038	:	2,039	:	30	:	22,4
4 2 0	:	1,823	:	1,823	:	10	:	9,6
4 2 2	:	1,665	:	1,665	:	47	:	40,1
3 3 3	}	:	:	:	:	:	:	:
5 1 1		1,569	:	1,569	:	< 1	:	< 0,1
4 4 0	:	1,441	:	1,442	:	19	:	18,1
5 3 1	:	1,379	:	1,378	:	< 1	:	< 0,1
4 4 2	}	:	:	:	:	:	:	:
6 0 0		1,360	:	1,359	:	5	:	4,6
6 2 0	:	1,289	:	1,289	:	19	:	17,4
6 2 2	:	1,229	:	1,229	:	2	:	0,9
4 4 4	:	1,178	:	1,177	:	5	:	6,2
6 4 0	:	1,131	:	1,131	:	2	:	2,1
6 4 2	:	1,090	:	1,090	:	23	:	22,1
8 0 0	:	1,019	:	1,019	:	3	:	3,3
6 4 4	}	:	:	:	:	:	:	:
8 2 0		0,9890	:	0,9890	:	3	:	3,4
6 6 0	}	:	:	:	:	:	:	:
8 2 2		0,9607	:	0,9611	:	16	:	14,2
6 6 2	:	0,9357	:	0,9354	:	< 1	:	0,7
8 4 0	:	0,9118	:	0,9117	:	10	:	13,1
8 4 2	:	0,8898	:	0,8898	:	5	:	3,7
6 6 4	:	0,8692	:	0,8693	:	10	:	10,1

TABLEAU XIX

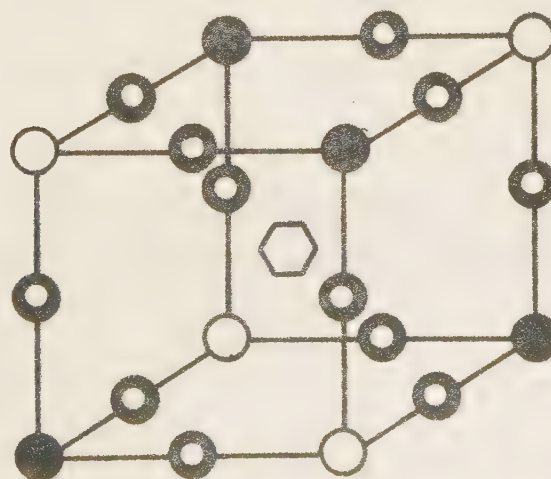
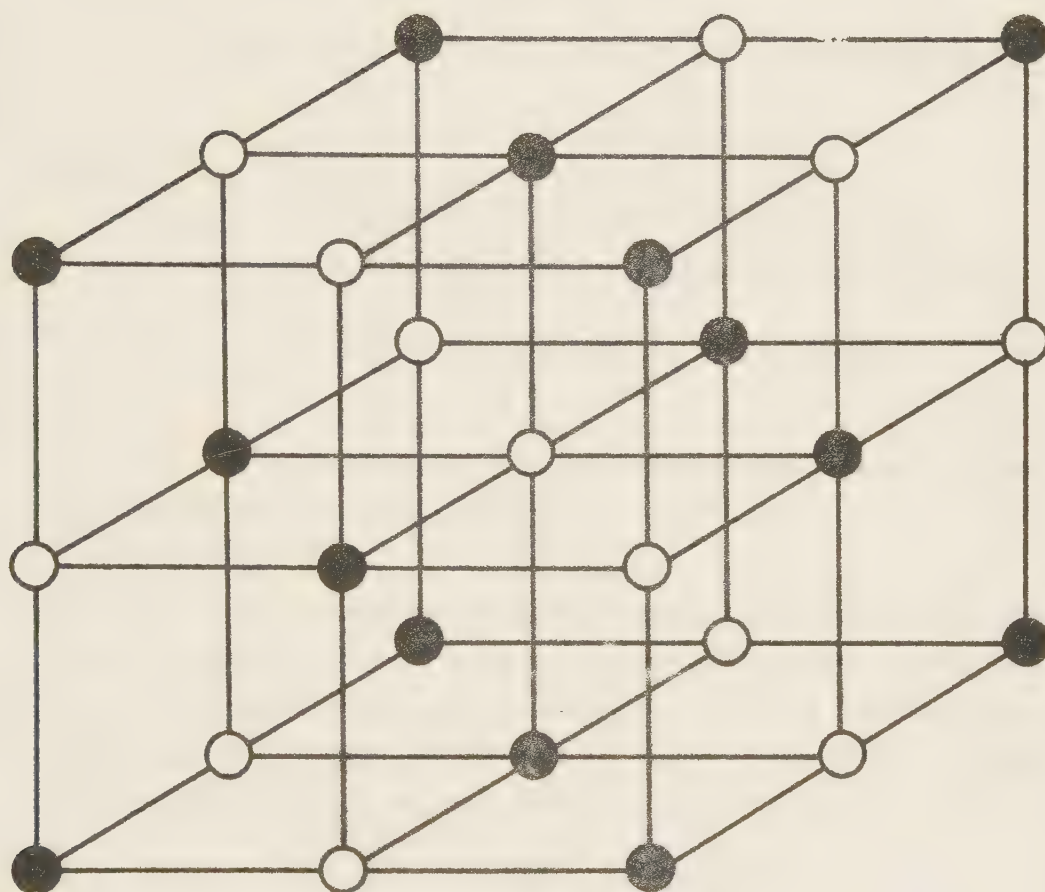
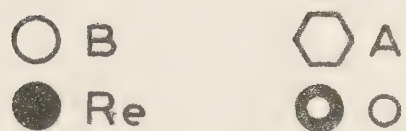
Ba ₂ DyRe ^V O ₆						
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{cal.} (Å)	:	I/I ₀

:						
1 1 1	:	4,85	:	4,844	:	3
2 0 0	:	4,20	:	4,196	:	3
2 2 0	:	2,971	:	2,967	:	100
3 1 1	:	2,530	:	2,530	:	2
4 0 0	:	2,099	:	2,098	:	36
4 2 2	:	1,714	:	1,713	:	49
3 3 3	}	:	:	:	:	:
5 1 1		:	1,616	:	1,615	:
4 4 0	:	1,483	:	1,483	:	20
5 3 1	:	1,419	:	1,418	:	2
4 4 2	}	:	:	:	:	:
6 0 0		:	1,398	:	1,399	:
6 2 0	:	1,327	:	1,327	:	21
4 4 4	:	1,211	:	1,211	:	6
6 4 2	:	1,121	:	1,121	:	22
8 0 0	:	1,040	:	1,049	:	3
6 6 0	}	:	:	:	:	:
8 2 2		:	0,9883	:	0,9889	:
8 4 0	:	0,9380	:	0,9381	:	9
6 6 4	:	0,8944	:	0,8945	:	8
8 4 4	:	0,8559	:	0,8564	:	8
:						
:						

TABLEAU XX

La ₂ Re ^{IV} MgO ₆						
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{cal.} (Å)	:	I/I ₀
1 1 1	:	4,58	:	4,576	:	16
2 0 0	:	3,966	:	3,963	:	3
2 2 0	:	2,803	:	2,803	:	100
3 1 1	:	2,390	:	2,390	:	13
2 2 2	:	2,288	:	2,287	:	7
4 0 0	:	1,981	:	1,981	:	36
3 3 1	:	1,819	:	1,818	:	8
4 2 2	:	1,617	:	1,618	:	37
4 4 0	:	1,402	:	1,401	:	15
5 3 1	:	1,339	:	1,340	:	6
6 2 0	:	1,253	:	1,253	:	14
4 4 4	:	1,144	:	1,144	:	6
6 4 2	:	1,059	:	1,059	:	12
6 6 0	}	0,9346	:	0,9341	:	8
8 2 2						
8 4 0	:	0,8863	:	0,8861	:	6
	:		:		:	
	:		:		:	
	:		:		:	

Fig. 15 : Arrangement des atomes dans la maille A_2BReO_6



Dans un petit cube

d'un ordre incomplet des cations B et B' dans les sites octaédriques. C'est ce que montre le tableau XVIII, où l'on donne pour le composé $\text{Sr}_2\text{YbReO}_6$, qui présente les raies d'indice impair les plus faibles les intensités relatives observées et calculées.

Les intensités ont été calculées à partir de la formule

$$I = K.F.F^*.L.P$$

où :

- F est le facteur de structure
- $L = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ le facteur de Lorentz-polarisation
- P la multiplicité du plan considéré

Nous avons négligé le facteur de température de DEBYE relatif à l'agitation thermique des atomes.

Les intensités calculées sont en bon accord avec les intensités expérimentales, y compris pour les raies de surstructure. La faiblesse de ces dernières semble donc uniquement due aux facteurs de diffusion atomique très voisins du rhénium et de l'ytterbium. Le résidu cristallographique calculé sur les facteurs de structure :

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$$

nous donne une valeur de 9,10 %, ce qui est très acceptable pour un spectre de poudre.

Nous donnons dans le tableau XXI pour chaque composé le paramètre de maille et les masses volumiques observées et calculées.

b) Energie de Madelung : Pour des pérovskites ordonnées du
----- type $A_2BB'O_6$ l'énergie électrosta-
tique totale d'interaction des ions s'écrit :

$$U = U_{OO} + U_{AA} + U_{AO} + U_{BO} + U_{B'O} + U_{BA} + U_{B'A} + U_{B'B} + U_{B'B'} + U_{BB'}$$

Il est facile de voir que, pour une distribution statistique des cations B et B' l'énergie de Madelung est égale à celle d'un composé ne renfermant qu'une seule variété d'ions B de charge :

$$\bar{q}_{BB'} = \frac{q_B + q_{B'}}{2} . \text{ Cette énergie est alors donnée par la formule :}$$

$$U = - NA \frac{e^2}{a}$$

où :

- N est le nombre d'Avogadro,
- A la constante de Madelung,
- e la charge de l'électron,
- a le paramètre de la maille pérovskite simple (distance B - B').

La littérature donne la valeur de A pour les pérovskites du type $A^{II}B^{IV}O_3$ (53) ($A = 49,510$) et du type $A^{III}B^{III}O_3$ (54) ($A = 44,544$).

En cas de classement des cations B et B' les sept premiers termes de l'expression de U ne varient pas. L'énergie de surstructure dépend donc uniquement du réseau constitué par les cations B et B'. L'énergie du réseau non ordonné des ions B et B' est égale à l'énergie d'un réseau constitué d'une seule espèce d'ions B de charge

$$\bar{q}_{BB'} = \frac{q_B + q_{B'}}{2} .$$

Le réseau ordonné des ions B et B' peut être considéré comme une superposition de deux réseaux de géométrie identique (52). Un des réseaux est fait d'ions de charge $\bar{q}_{BB'} = \frac{q_B + q_{B'}}{2}$, l'autre de deux espèces d'ions de charges $q_B - \bar{q}_{BB'} = \frac{q_B - q_{B'}}{2} = q_{BB'}^*$ et $q_{B'} - \bar{q}_{BB'} = -(\frac{q_B - q_{B'}}{2}) = -q_{BB'}^*$. Il est clair que la différence d'énergie des réseaux ordonné et non ordonné sera égale à l'énergie d'interaction des ions dans le réseau composé des charges $q_{BB'}^*$ et $-q_{BB'}^*$ selon le type NaCl. Nous aurons donc :

$$\Delta U = - NA \frac{q_{BB'}^*}{r}$$

avec :

$$- A = 1,7476$$

$$- r = \frac{a}{2} \quad (a \text{ paramètre d'une pérovskite ordonnée})$$

Le tableau XXI consigne les valeurs de U, de ΔU et de l'énergie électrostatique totale pour les pérovskites ordonnées cubiques contenant du Re^{V} et du Re^{IV} .

Dans les deux types de composés étudiés : $\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$ et $\text{La}_2^{\text{III}}\text{B}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6$, la différence de charge entre les cations B et B' est la même $q_B - q_{B'} = 2$. Aussi l'énergie de surstructure est uniquement fonction du paramètre de maille a et varie peu d'un composé à un autre. Elle représente une fraction assez faible ($< 2\%$) de l'énergie de Madelung totale. Ceci explique que dans les pérovskites du type $\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$, on n'observe pas toujours un classement des cations B et B' (55).

TABLEAU XXI

C O M P O S E	a (Å)	Z	$\rho_{\text{exp.}} (\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{cal.}} (\text{g/cm}^3)$	Energie de Madelung pour le composé non ordonné (kcal.mole ⁻¹)	Energie due au classement des cations B et B' (kcal.mole ⁻¹)	Energie électrostatique totale (kcal.mole ⁻¹)
Ba ₂ LaReO ₆	8,547	4	7,22	7,399	7.694,6	135,8	7.830,4
Ba ₂ NdReO ₆ *	8,51	4			7.728,0	136,4	7.864,4
Ba ₂ SmReO ₆	8,458	4	7,64	7,760	7.775,6	137,2	7.912,8
Ba ₂ EuReO ₆	8,438	4	7,69	7,834	7.794,0	137,6	7.931,6
Ba ₂ GdReO ₆ *	8,431	4			7.800,5	137,7	7.938,2
Ba ₂ TbReO ₆	8,399	4	7,91	8,021	7.830,2	138,2	7.968,4
Ba ₂ DyReO ₆	8,391	4	8,00	8,084	7.837,7	138,3	7.976,0
Ba ₂ HoReO ₆	8,375	4	8,03	8,158	7.852,6	138,6	7.991,2
Ba ₂ YReO ₆ *	8,372	4			7.855,4	138,6	7.994,0
Ba ₂ ErReO ₆ *	8,354	4			7.872,4	138,9	8.011,3
Ba ₂ TmReO ₆	8,342	4	8,18	8,301	7.883,7	139,1	8.022,8
Ba ₂ YbReO ₆	8,329	4	8,29	8,387	7.896,0	139,4	8.035,4
Ba ₂ InReO ₆ *	8,258	4			7.963,9	140,6	8.104,5
Ba ₂ ScReO ₆ *	8,163	4			8.056,6	142,2	8.198,8
Ba ₂ FeReO ₆ *	8,05	4			8.169,7	144,2	8.313,9

TABLEAU XXI (suite)

C O M P O S E	a (Å)	Z	$\rho_{\text{exp.}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{cal.}}$ (g/cm ³)	Energie de Madelung pour le composé non ordonné (kcal.mole ⁻¹)	Energie due au classement des cations B et B' (kcal.mole ⁻¹)	Energie électrostatique totale (kcal.mole ⁻¹)
Sr ₂ GdReO ₆	8,239	4	7,14	7,296	7.982,2	140,9	8.123,1
Sr ₂ TbReO ₆	8,223	4	7,30	7,359	7.997,8	141,2	8.139,0
Sr ₂ DyReO ₆	8,210	4	7,32	7,437	8.010,4	141,4	8.151,8
Sr ₂ HoReO ₆	8,200	4	7,44	7,493	8.020,2	141,5	8.161,7
Sr ₂ YReO ₆	8,197	4	6,48	6,585	8.023,1	141,6	8.164,7
Sr ₂ ErReO ₆	8,181	4	7,49	7,575	8.038,8	141,9	8.180,7
Sr ₂ TmReO ₆	8,167	4	7,59	7,633	8.052,6	142,1	8.194,7
Sr ₂ YbReO ₆	8,155	4	7,65	7,717	8.064,5	142,3	8.206,8
Sr ₂ InReO ₆ *	8,071	4			8.148,4	143,8	8.292,2
Sr ₂ ScReO ₆ *	8,02	4			8.200,2	144,7	8.344,9
Sr ₂ GaReO ₆ *	7,843	4			8.385,3	148,0	8.533,3
Sr ₂ CrReO ₆ *	7,82	4			8.409,9	148,4	8.558,3
La ₂ MgReO ₆	7,926	4	7,67	7,791	7.488,5	146,4	7.634,9
La ₂ NiReO ₆	7,908	4	8,15	8,306	7.505,5	146,8	7.652,3
La ₂ CoReO ₆	a=5,611 c=7,968	2	8,04	8,198			

* Composés préparés par WARD

La partie principale de l'énergie de Madelung, celle correspondant au composé non ordonné dépend des charges respectives des ions dans les deux types de sites cristallographiques. A paramètre égal, l'énergie correspondant à l'arrangement $A_2^{II}B_2^{IV}O_6$ (ici $A_2^{II}B^{III}Re^VO_6$) est supérieure d'environ 800 kcal à celle correspondant à l'arrangement $A_2^{III}B_2^{III}O_6$ (ici $La_2B^{II}Re^{IV}O_6$). Ceci permet d'expliquer les températures de formation très différentes des deux types de composés :

- 1.000°C pour les composés $A_2^{II}B^{III}Re^VO_6$
- 1.500°C pour les composés $La_2^{III}B^{II}Re^{IV}O_6$

III - Distances caractéristiques

POIX (56) a montré que, si l'on désigne par α et β les distances anion - cation des éléments en coordinence respectives 6 et 12, le paramètre a de la maille pérovskite est donné en première approximation par la relation :

$$1,207 a = \alpha + \beta$$

(Dans le cas de pérovskites déformées, il convient de prendre pour a la valeur du paramètre équivalent $a_e = (\frac{V}{Z})^{1/3}$)

Pour des pérovskites ordonnées, cette relation devient :

$$1,207 \frac{a}{2} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} + \beta$$

ou

$$a = 0,8285\alpha_1 + 0,8285\alpha_2 + 1,657\beta$$

En ce qui concerne nos composés, nous aurons :

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= (B-O)_6 \\ \alpha_2 &= (Re-O)_6 \\ \beta &= (A-O)_{12}\end{aligned}$$

Nous donnons dans les tableaux XXII et XXIII, pour chaque composé :

- la distance anion - cation $(B-O)_6$ (valeurs données par POIX (56) (57),
- la distance anion - cation $(Re-O)_6$ calculée,
- le facteur de tolérance de Goldschmidt.

Pour les pérovskites du type $A_2^{II}B^{III}Re^V-O_6$, on voit que, si l'on porte α en fonction de la distance anion - cation $(B^{III}-O)_6$, nous devons obtenir, pour des composés ayant le même cation en coordinence 12, une droite de pente 0,8285 et d'ordonnée à l'origine :

$$0,8285 \alpha_2 + 1,657 \beta$$

C'est ce que montre la figure 16 où les points représentatifs de nos composés se situent sensiblement sur deux droites parallèles (l'une pour $A = Sr$, l'autre pour $A = Ba$). Ces deux droites ont pour ordonnées à l'origine respectivement $6,218 \text{ \AA}$ pour $A = Sr$ et $6,398 \text{ \AA}$ pour $A = Ba$. Avec les valeurs données par POIX (56) pour β :

$$\begin{aligned}(Sr-O)_{12} &= 2,775 \text{ \AA} \\ (Ba-O)_{12} &= 2,886 \text{ \AA}\end{aligned}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= 1,955 \text{ \AA} \quad (\text{pour } A = Sr) \\ \alpha_2 &= 1,951 \text{ \AA} \quad (\text{pour } A = Ba)\end{aligned}$$

TABLEAU XXII

C O M P O S E	a (Å)	(B ^{III} -O) ₆ (Å)	(Re ^V -O) ₆ (Å)	t calc.
Ba ₂ LaReO ₆	8,547	2,596	1,948	0,897
Ba ₂ NdReO ₆ *	8,51	2,513	1,987	0,914
Ba ₂ SmReO ₆	8,458	2,473	1,963	0,922
Ba ₂ EuReO ₆	8,438	2,458	1,954	0,925
Ba ₂ GdReO ₆ *	8,431	2,441	1,963	0,929
Ba ₂ TbReO ₆	8,399	2,419	1,947	0,934
Ba ₂ DyReO ₆	8,391	2,402	1,954	0,937
Ba ₂ HoReO ₆	8,375	2,388	1,948	0,940
Ba ₂ YReO ₆ *	8,372	2,385	1,949	0,941
Ba ₂ ErReO ₆ *	8,354	2,369	1,943	0,944
Ba ₂ TmReO ₆	8,342	2,351	1,945	0,948
Ba ₂ YbReO ₆	8,329	2,347	1,935	0,949
Ba ₂ InReO ₆ *	8,258	2,245	1,951	0,972
Ba ₂ ScReO ₆ *	8,163	2,172	1,908	0,990
Ba ₂ FeReO ₆ *	8,05	2,020	1,924	1,027
Sr ₂ GdReO ₆	8,239	2,441	1,953	0,893
Sr ₂ TbReO ₆	8,223	2,419	1,957	0,898
Sr ₂ DyReO ₆	8,210	2,402	1,957	0,901
Sr ₂ HoReO ₆	8,200	2,388	1,960	0,904
Sr ₂ YReO ₆	8,197	2,385	1,959	0,905

TABLEAU XXII (suite)

C O M P O S E	a (Å)	(B ^{III} -O) ₆ (Å)	(Re ^V -O) ₆ (Å)	t calc.
Sr ₂ ErReO ₆	8,181	2,369	1,955	0,908
Sr ₂ TmReO ₆	8,167	2,351	1,957	0,912
Sr ₂ YbReO ₆	8,155	2,347	1,947	0,913
Sr ₂ InReO ₆ *	8,071	2,245	1,947	0,935
Sr ₂ ScReO ₆ *	8,02	2,172	1,958	0,952
Sr ₂ GaReO ₆ *	7,843	1,993	1,923	0,995
Sr ₂ CrReO ₆ *	7,82	1,991	1,897	0,995
Sr ₂ FeReO ₆ *	$\begin{cases} a = 7,86 \\ c = 7,89 \end{cases}$	2,020	1,930	0,988
Ca ₂ ScReO ₆ *	$\begin{cases} a = 5,49 \\ b = 7,86 \\ c = 5,63 \end{cases}$	2,172	1,980	0,915
Ca ₂ FeReO ₆ *	$\begin{cases} a = 5,41 \\ b = 7,69 \\ c = 5,53 \end{cases}$	2,020	1,960	0,950
Ca ₂ CrReO ₆ *	$\begin{cases} a = 5,38 \\ b = 7,67 \\ c = 5,47 \end{cases}$	1,991	1,929	0,957

TABLEAU XXIII

C O M P O S E	Paramètres(Å)	(B ^{II} -O) ₆ (Å)	(Re ^{IV} -O) ₆ (Å)	t calc.
La ₂ MgReO ₆	7,926	2,106	2,046	0,922
La ₂ NiReO ₆	7,908	2,088	2,042	0,926
La ₂ CoReO ₆	$\begin{cases} a = 5,611 \\ c = 7,968 \end{cases}$	2,131	2,045	0,917

* Composés préparés par WARD

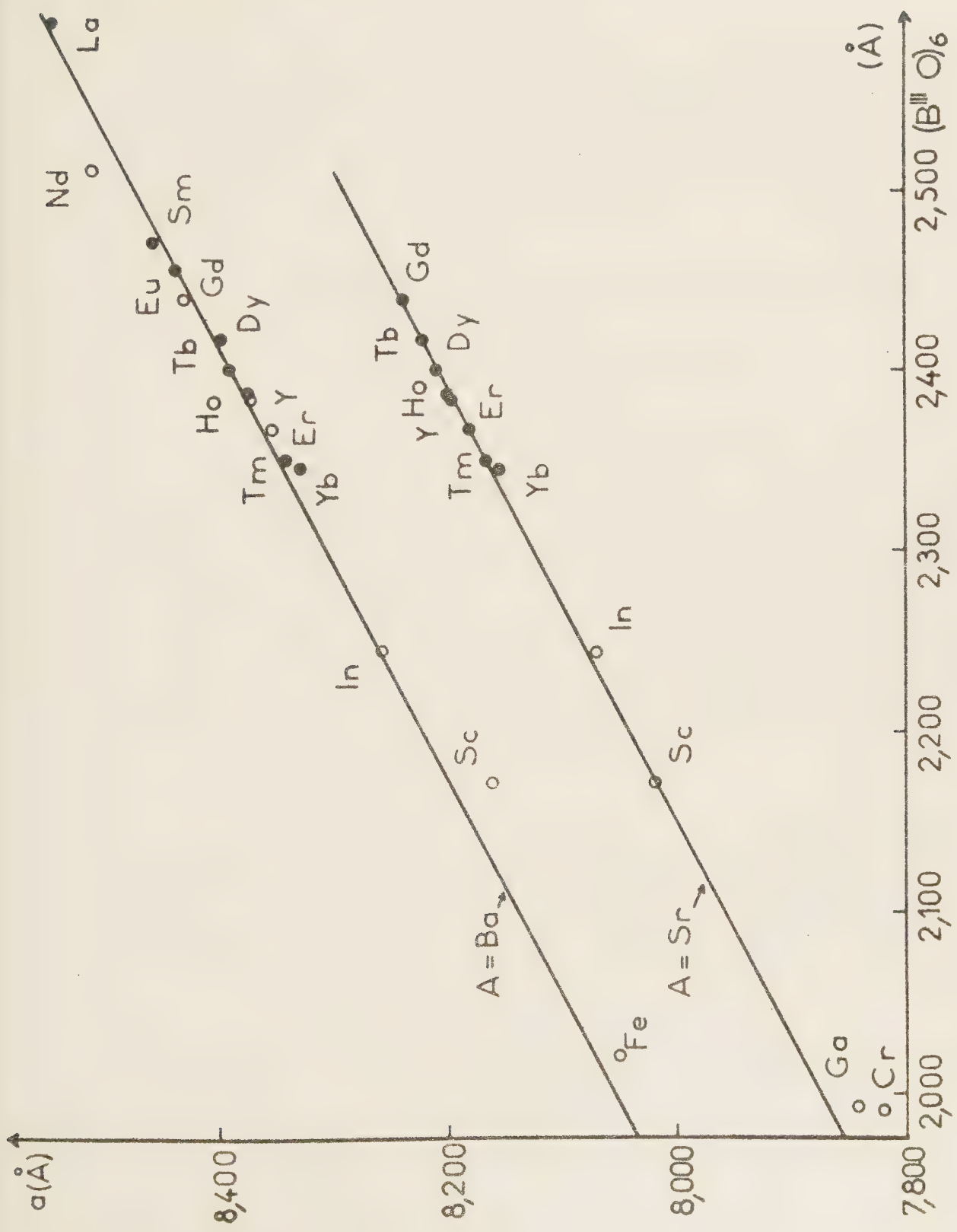


Fig. 16 : Variation du paramètre a en fonction de la distance anion-cation $(B^{III}-O)_6$

● nos composés
 ○ composés préparés par WARD

Pour $A = Ca$, nous ne disposons pas de résultats assez nombreux et surtout d'une précision suffisante sur les paramètres pour tracer la droite $a_e = f(B^{III} - O)_6$. Cependant la valeur moyenne trouvée pour $(Re^V - O)_6 = 1,956 \text{ \AA}$ est en bon accord avec les précédentes.

Nous adopterons comme distance caractéristique anion - cation pour le rhénium V en coordinence 6 :

$$(Re^V - O)_6 = (1,953 \pm 0,005) \text{ \AA}$$

Pour les pérovskites du type $La_2Re^{IV}B^{II}O_6$, si nous portons a_e en fonction de la distance anion - cation $(B^{II} - O)_6$ (figure 17), les points représentatifs des trois composés préparés définissent ici encore une droite dont l'ordonnée à l'origine devrait nous permettre de calculer la distance caractéristique $(Re^{IV} - O)_6$. Cependant, cette droite n'étant définie que par trois points, nous avons déterminé la distance anion - cation pour le rhénium (IV) en coordinence 6, en prenant la moyenne des valeurs calculées pour chaque composé, ce qui donne :

$$(Re^{IV} - O)_6 = (2,044 \pm 0,005) \text{ \AA}$$

Des considérations analogues à celles exposées ci-dessus nous ont permis de calculer la distance caractéristique $(Re^{VI} - O)_6$ à partir des oxydes ternaires de type pérovskite contenant du rhénium (VI) signalés dans la littérature (44). La valeur trouvée :

$$(Re^{VI} - O)_6 = (1,871 \pm 0,005) \text{ \AA}$$

est conforme à celle généralement donnée pour l'oxyde ReO_3 ($1,87 \text{ \AA}$).

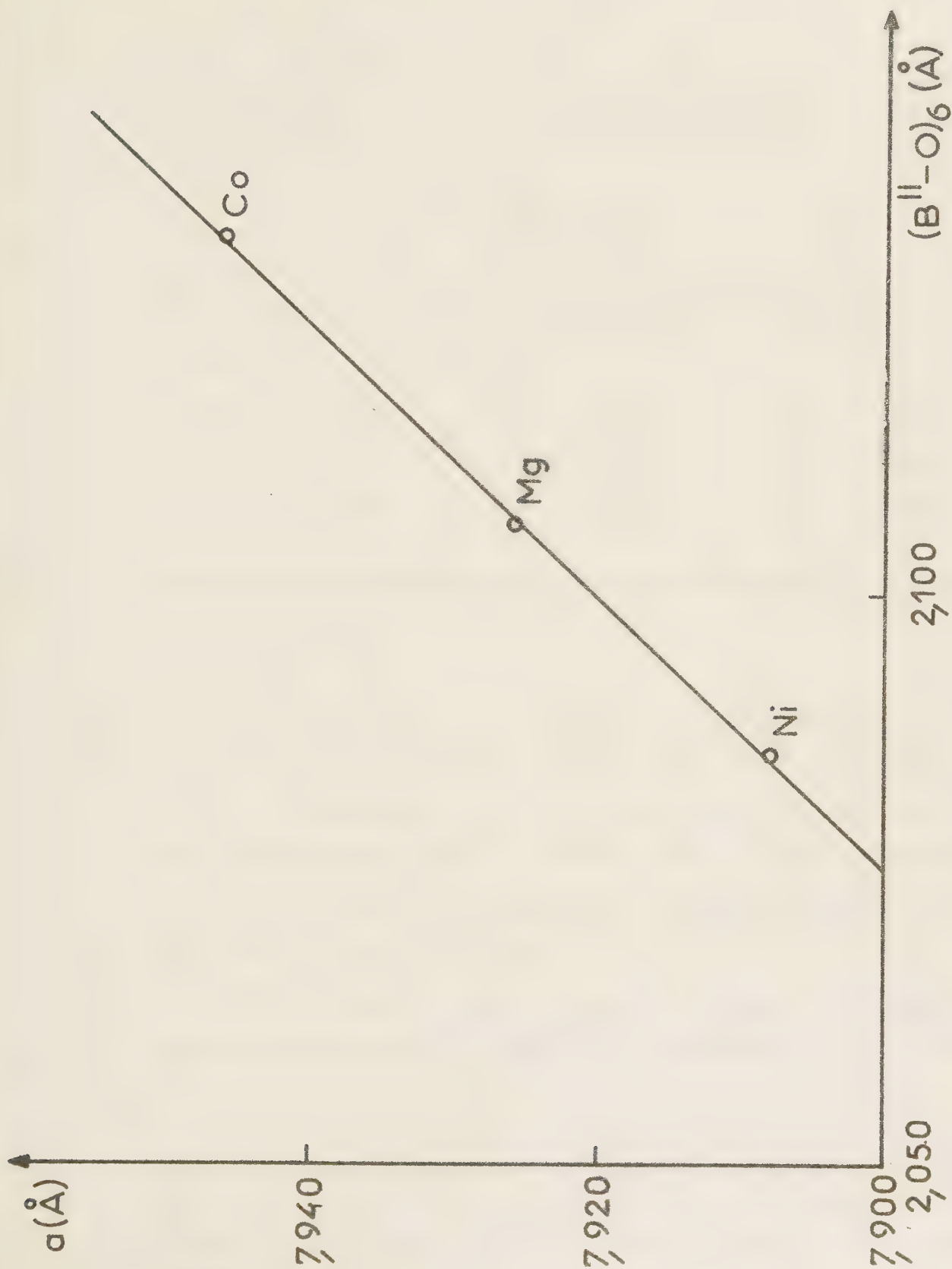


Fig. 17 : Variation du paramètre a en fonction de la distance anion-cation $(B^{II}-O)_6$

Le tableau XXIV consigne les différentes distances caractéristiques oxygène - rhénium ; nous donnons comparativement pour chaque état d'oxydation les cations dont les valeurs sont les plus proches.

TABLEAU XXIV

Table des valeurs caractéristiques en Å (coordinnence 6)					
	:		:		
Re ⁴⁺ : 2,044	:	Re ⁵⁺ : 1,953	:	Re ⁶⁺ : 1,871	
Sn ⁴⁺ : 2,086	:	Nb ⁵⁺ : 2,012	:	Mo ⁶⁺ : 1,875	
Tc ⁴⁺ : 1,986	:	Ta ⁵⁺ : 2,016	:	W ⁶⁺ : 1,900	
	:		:		
	:		:		

IV - Etude de solutions solides du type $Ba_{2-x}Sr_xB^{III}Re^VO_6$ ($0 \leq x \leq 2$)

La préparation de ces solutions solides est identique à celle des composés définis exposée ci-dessus. Deux cas sont à envisager :

- Les deux composés de type pérovskite $Ba_2B^{III}ReO_6$ et $Sr_2B^{III}ReO_6$ existent réellement.

- Seul le composé contenant du baryum en coordinnence 12 (pour des cations plus volumineux que le gadolinium) peut être préparé.

Lorsque les composés contenant du baryum et du strontium existent pour un même cation B, nous observons la formation de solutions solides continues du type $Ba_{2-x}Sr_xB^{III}Re^VO_6$. Nous donnons à titre d'exemple dans le tableau XXV les valeurs du paramètre a pour différentes valeurs de x pour B = Yb.

TABEAU XXV

$Ba_{2-x}Sr_xYbReO_6$		
x	:	$a \pm 0,002$ (Å)
0	:	8,329
0,4	:	8,297
0,8	:	8,266
1,2	:	8,230
1,6	:	8,196
2,0	:	8,155
	:	

La courbe $a = f(x)$ (figure 18) montre que cette solution solide ne suit pas tout à fait la loi de Végard. Le fait que tous les points expérimentaux soient légèrement au-dessus de la droite théorique, nous conduit à penser que les cations Ba, plus volumineux, ont tendance à imposer leur structure.

Quand seul le composé contenant du baryum $Ba_2B^{III}Re^VO_6$ peut être préparé, nous verrons plus loin qu'il est impossible d'obtenir des solutions solides, même limitées du type $Ba_{2-x}Sr_xB^{III}Re^VO_6$.

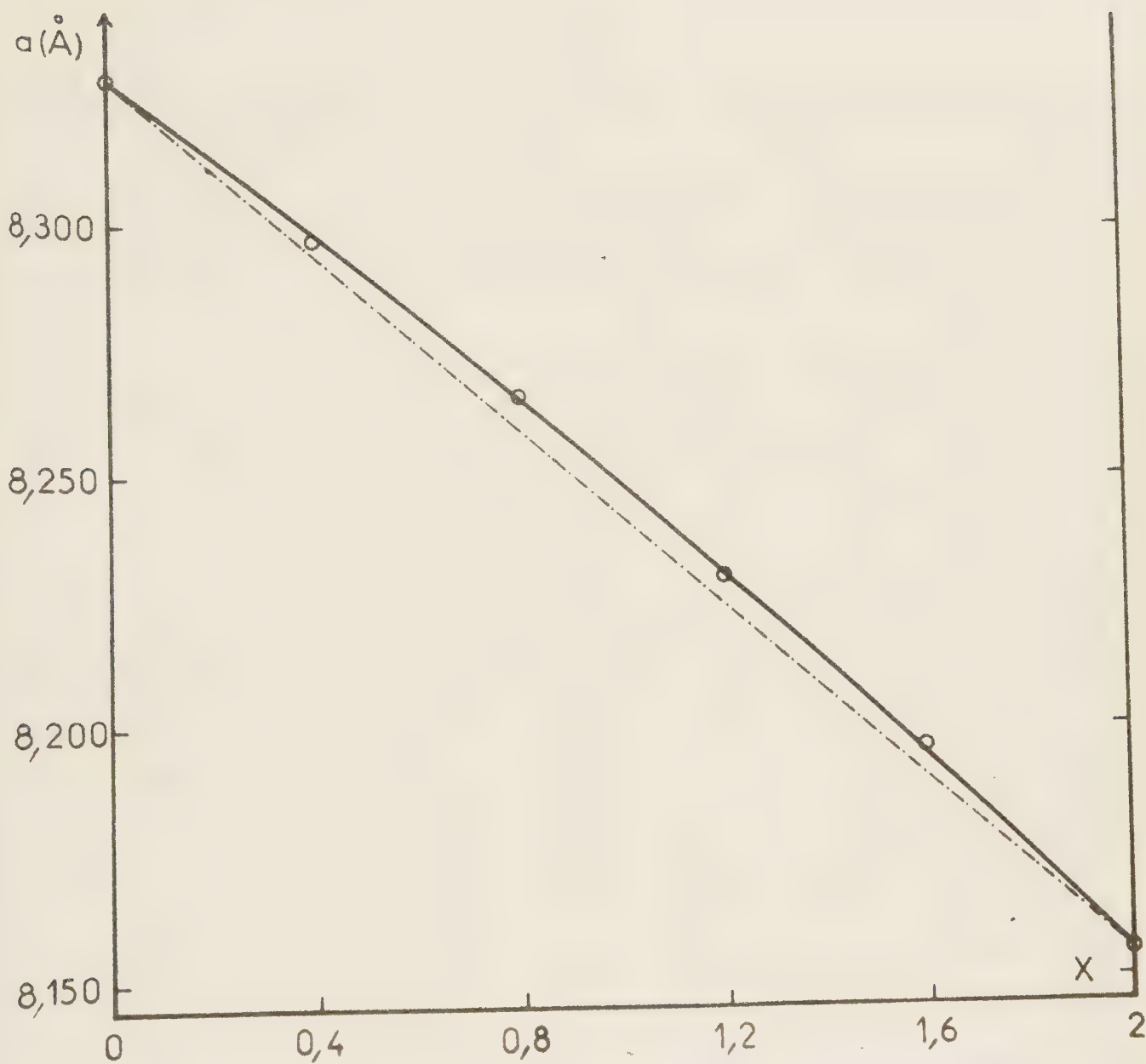


Fig. 18 : Solution solide $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{YbReO}_6$ Courbe $a = f(x)$

V - Etudes thermomagnétiques

Nous avons suivi l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés $\text{Sr}_2\text{BRe}^{\text{V}}\text{O}_6$ ($\text{B} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ et Yb).

TABLEAU XXVI

T(°K)	Sr ₂ TbReO ₆		Sr ₂ DyReO ₆		Sr ₂ ErReO ₆		Sr ₂ YbReO ₆	
	$\chi_M \times 10^6$	$1/\chi_M$	$\chi_M \times 10^6$	$1/\chi_M$	$\chi_M \times 10^6$	$1/\chi_M$	$\chi_M \times 10^6$	$1/\chi_M$
	uem. C.G.S.		uem. C.G.S.		uem. C.G.S.		uem. C.G.S.	
79	112.460	8,892	141.606	7,062	118.342	8,450	16.077	62,201
87	103.052	9,704	125.778	7,950	106.732	9,369	14.792	67,604
99	93.130	10,738	110.888	9,018	95.427	10,479	13.636	73,335
112	84.341	11,857	97.859	10,219	86.618	11,545	12.736	78,518
124	76.687	13,040	87.622	11,413	76.634	13,049	11.965	83,577
137	70.733	14,138	80.410	12,436	70.468	14,191	11.322	88,324
150	65.630	15,237	74.826	13,364	65.623	15,239	10.680	93,633
163	61.520	16,255	69.940	14,298	61.805	16,180	10.166	98,367
176	57.834	17,291	65.752	15,209	58.135	17,201	9.780	102,25
189	54.432	18,372	62.262	16,061	54.464	18,361	9.394	106,45
202	51.030	19,596	58.772	17,015	51.088	19,574	9.009	111,00
215	48.053	20,810	55.748	17,938	48.151	20,768	8.623	115,97
227	45.218	22,115	52.956	18,884	45.508	21,974	8.238	121,39
241	42.809	23,360	50.629	19,751	43.012	23,249	7.852	127,36
255	40.541	24,666	48.535	20,604	40.516	24,682	7.531	132,78
268	38.414	26,032	46.441	21,533	38.461	26,000	7.210	138,70
282	36.146	27,666	44.580	22,432	36.259	27,579	6.953	143,82
289	35.154	28,446	43.649	22,910	35.231	28,384	6.824	146,54

Dans le tableau XXVI, nous donnons pour chaque composé la susceptibilité molaire et son inverse à différentes températures. Les corrections diamagnétiques ont été effectuées en utilisant les valeurs recommandées par SELWOOD (58). Pour le Re^V la valeur $\chi_d = 21$ a été interpolée à partir des valeurs correspondant aux autres états d'oxydation du rhénium.

Les figures 19 et 20 nous montrent que dans tout le domaine de température exploré (de l'azote liquide à la température ambiante) ces composés suivent une loi de Curie-Weiss avec :

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

Le tableau XXVII consigne pour chaque composé les valeurs de θ , de C et du moment magnétique effectif μ exprimé en magnétons de Bohr. Nous donnons comparativement le moment théorique des cations B^{3+} calculé par VAN VLECK (59) et les moments expérimentaux mesurés sur les oxydes B_2O_3 (60).

TABLEAU XXVII

C O M P O S E	θ (°K)	C	$\mu_{\text{exp.}}$ (B)	$\mu_{\text{th.}} B^{3+}$ (B)	$\mu_{\text{exp.}} B_2O_3$ (B)
$\text{Sr}_2\text{TbReO}_6$	- 19,0	11,0	9,41	9,7	
$\text{Sr}_2\text{DyReO}_6$	- 28,5	13,6	10,5	10,6	10,46
$\text{Sr}_2\text{ErReO}_6$	- 11,5	10,7	9,29	9,6	9,51
$\text{Sr}_2\text{YbReO}_6$	- 83,0	2,53	4,52	4,5	4,60

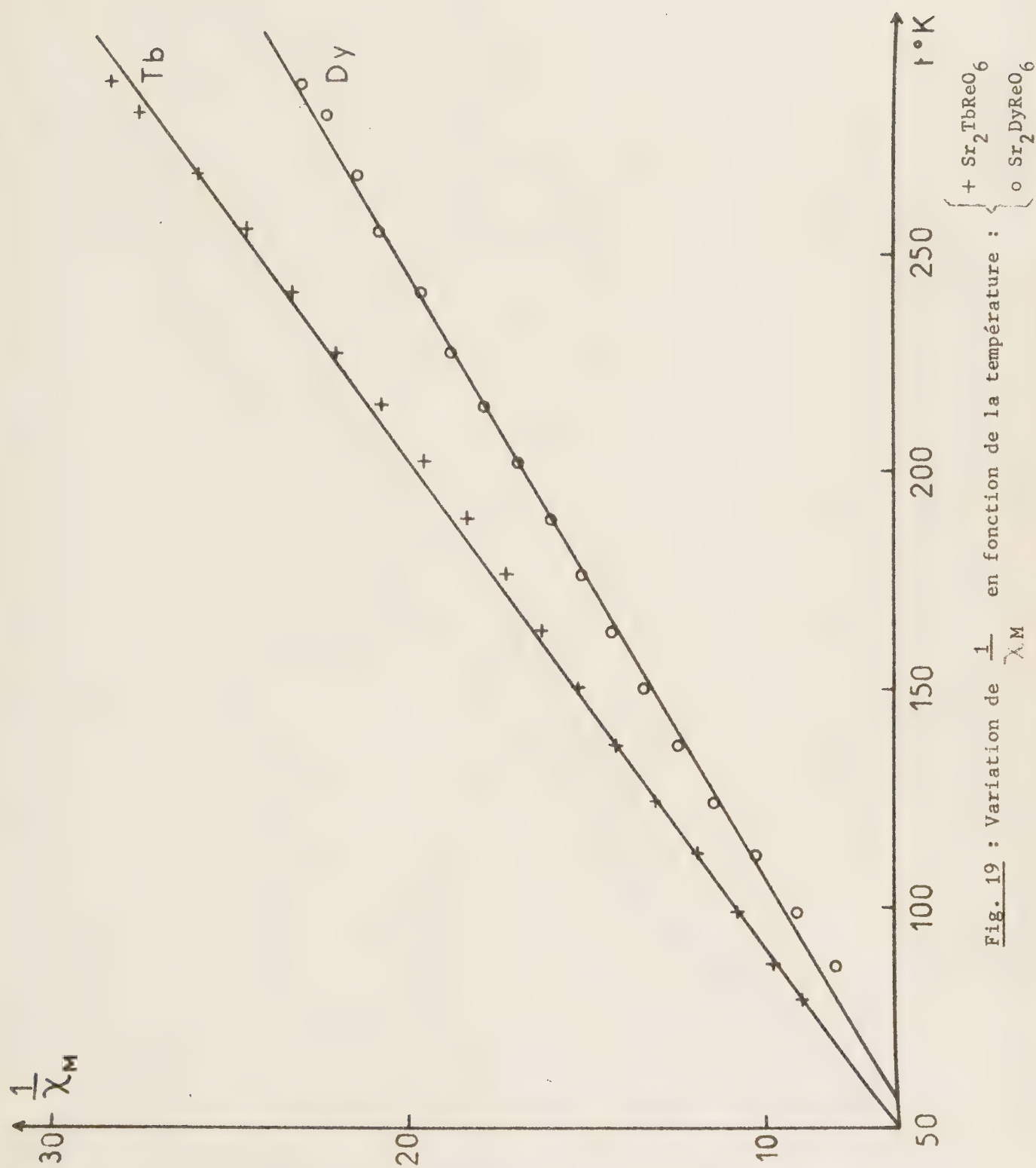


Fig. 19 : Variation de $\frac{1}{\chi_M}$ en fonction de la température :

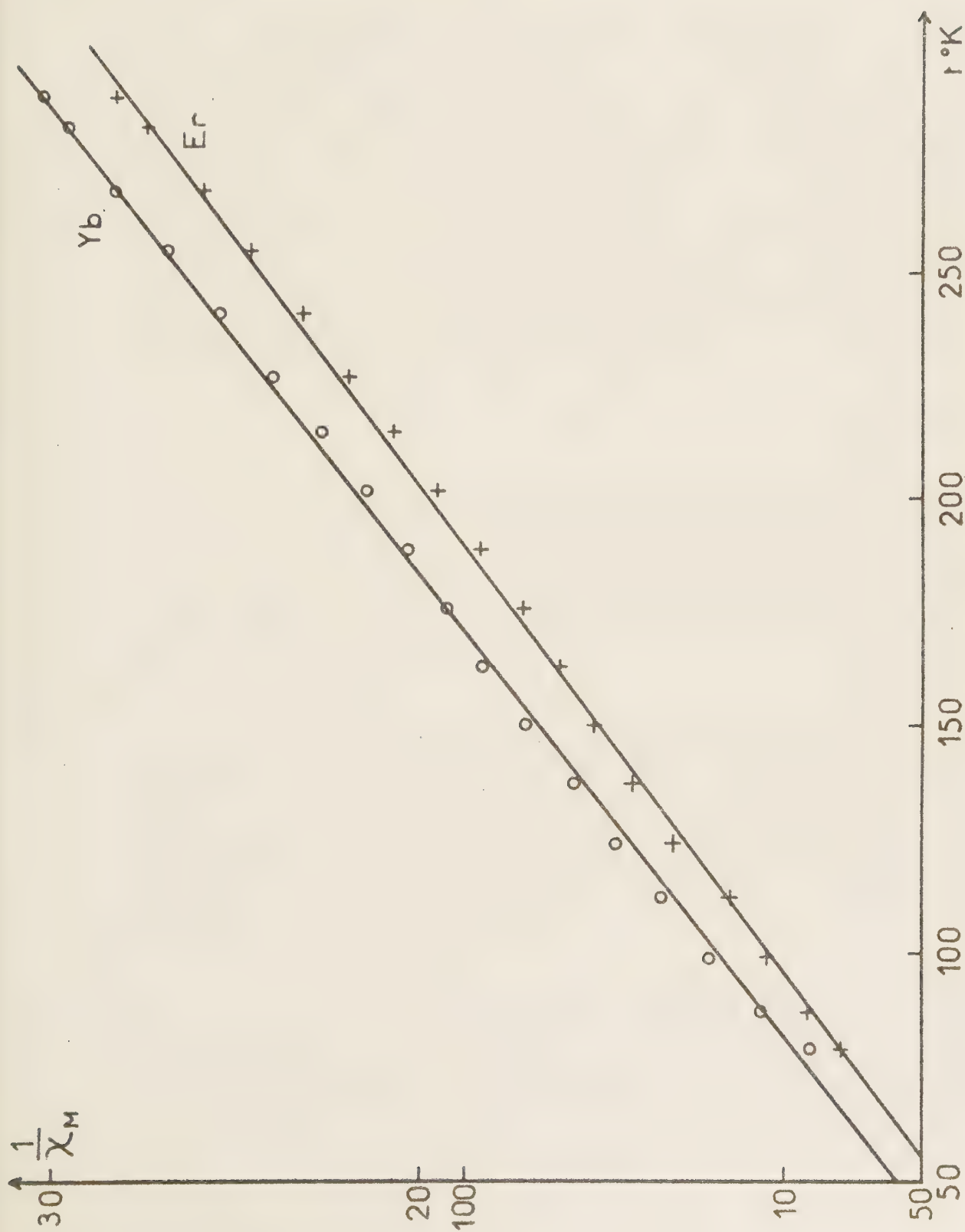


Fig. 20 : Variation de $\frac{1}{\chi_M}$ en fonction de la température :

- + Sr₂ErReO₆ (échelle des ordonnées 10,20,30...)
- o Sr₂YbReO₆ (échelle des ordonnées 50,100,...)

Les deux cations B et B' étant paramagnétiques, on pouvait s'attendre à ce que chacun d'eux apporte sa contribution au moment magnétique du composé $A_2BB'O_6$. Une interaction de superéchange par l'intermédiaire d'un oxygène était également possible. Or les moments magnétiques mesurés sont du même ordre que ceux des cations B^{3+} ; tout se passe donc comme si le rhénium (V) était diamagnétique. Le moment magnétique du rhénium (V) semble donc bloqué (le niveau fondamental est non magnétique), ce qui est très possible, car le nombre d'électrons étant pair, il n'y a pas dégénérescence de Kramers. On peut attribuer ce blocage à un effet de champ cristallin.

VI - Conditions d'existence des pérovskites du type $A_2B^{III}Re^V O_6$

Nous avons calculé pour chaque composé le facteur de tolérance de Goldschmidt $t = \beta/\alpha \sqrt{2}$ (tableau XXII) en prenant la valeur :
 $(Re^V-O)_6 = 1,953 \text{ \AA}$.

Avec $A = Ca$, les seuls composés cristallisant dans ce type de structure (pour $B = Sc, Fe$ et Cr) (34) sont orthorhombiques, t variant de 0,915 pour $B = Sc$ à 0,957 pour $B = Cr$. Avec des cations plus volumineux (par exemple Yb), nous observons toujours plusieurs phases parmi lesquelles l'oxyde B_2O_3 et le composé du rhénium (VI) Ca_2CaReO_6 (pérovskite déformée orthorhombique) (34).

Avec $A = Sr$, aucun composé de type pérovskite n'a pu être isolé avec des cations plus volumineux que le gadolinium ($Eu, Sm...$) ou plus petits que le chrome (Al). Dans le premier cas, il apparaît une phase pérovskite quadratique contenant encore du rhénium (VI) : $Sr_2SrRe^{VI}O_6$ (34).

Dans le deuxième cas, aucune phase de type pérovskite n'est observée. La condition d'obtention des pérovskites du type $\text{Sr}_2\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$ est donc :

$$0,893 \leq t \leq 0,995$$

Tous ces composés sont cubiques excepté pour $\text{B} = \text{Fe}$ qui présente une légère déformation quadratique (34) ($a = 7,86 \text{ \AA}$, $c = 7,89 \text{ \AA}$)

Avec $\text{A} = \text{Ba}$ on semble atteindre la limite supérieure avec le lanthane. En effet, le composé $\text{Ba}_2\text{LaRe}^{\text{V}}\text{O}_6$ est souvent souillé d'impuretés. D'autre part, nous avons observé que son paramètre de maille a varie suivant les conditions de préparation ; il est d'autant plus grand que la température de chauffe est plus élevée. Le paramètre que nous donnons $a = 8,547$ (le plus petit obtenu) correspond à une température de chauffe de 900°C . WARD (34) a également préparé ce composé et donne un paramètre $a = 8,58$ sans préciser la température de préparation. On peut attribuer cette augmentation du paramètre avec la température au passage de cations Ba en coordinence 6. On aurait ainsi formation d'une solution solide du type $\text{Ba}_2\text{Re}_{1-x}^{\text{V}}\text{Re}_x^{\text{VI}}\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_6$ d'où la présence d'impuretés. Nous verrons plus loin que cette hypothèse est parfaitement justifiée. L'existence du composé cubique $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, signalé par WARD et COLL. et successivement classé parmi les pérovskites du rhénium (VI) (33) et du rhénium (V) (44), nous paraît incertaine. Diverses raisons nous conduisent à penser que le diffractogramme X observé pour $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ pourrait être celui de BaFeO_3 ou d'une solution solide limite entre BaFeO_3 et le composé hypothétique $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. En effet :

- le paramètre de maille $a = 8,05$ est très voisin de celui de BaFeO_3 ($a = 8,024$),

- WARD signale dans certains cas la présence d'impuretés parmi lesquelles il distingue le mésoperrhénate de baryum $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$,

- enfin le facteur de tolérance de Goldschmidt calculé pour $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ $t = 1,027$ semble difficilement compatible avec une structure cubique. Ces diverses raisons ajoutées au fait qu'en essayant de préparer $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6$, nous ayons toujours obtenu le composé LaFeO_3 légèrement souillé d'impuretés, nous permettent de penser qu'un phénomène analogue a pu se produire pour $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Aussi, si nous faisons abstraction de ce composé dont l'existence est douteuse, la limite inférieure pour $A = \text{Ba}$ semble atteinte avec le scandium. La condition d'obtention des composés $\text{Ba}_2\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$ est donc :

$$0,897 \leq t \leq 0,990$$

soit sensiblement les mêmes valeurs qu'avec $A = \text{Sr}$. Ici encore tous les composés obtenus sont cubiques.

En portant (figure 21) les distances anion - cation en coordinence 12 en fonction des distances anion - cation en coordinence 6, on voit que les points représentant tous les composés qui ont pu être préparés se situent entre les deux droites $t = 1$ et $t = 0,89$.

Pour préciser ces limites, nous avons essayé de jouer sur les distances anion - cation en coordinence 12,

- d'une part, en utilisant d'autres éléments : Pb^{2+} ,
couple $\text{K}^+ + \text{La}^{3+}$,

- d'autre part, en faisant varier cette distance, soit en substituant une partie des cations Ba^{2+} par des cations Sr^{2+} dans des pérovskites telles que $\text{Ba}_2\text{SmRe}^{\text{V}}\text{O}_6$, soit en remplaçant une partie des cations Sr^{2+} par des cations Ca^{2+} dans des composés tels que $\text{Sr}_2\text{YbRe}^{\text{V}}\text{O}_6$.

Aucun composé de type pérovskite n'a pu être obtenu avec $A = \text{Pb}$ ou $A = \text{La} + \text{K}$.

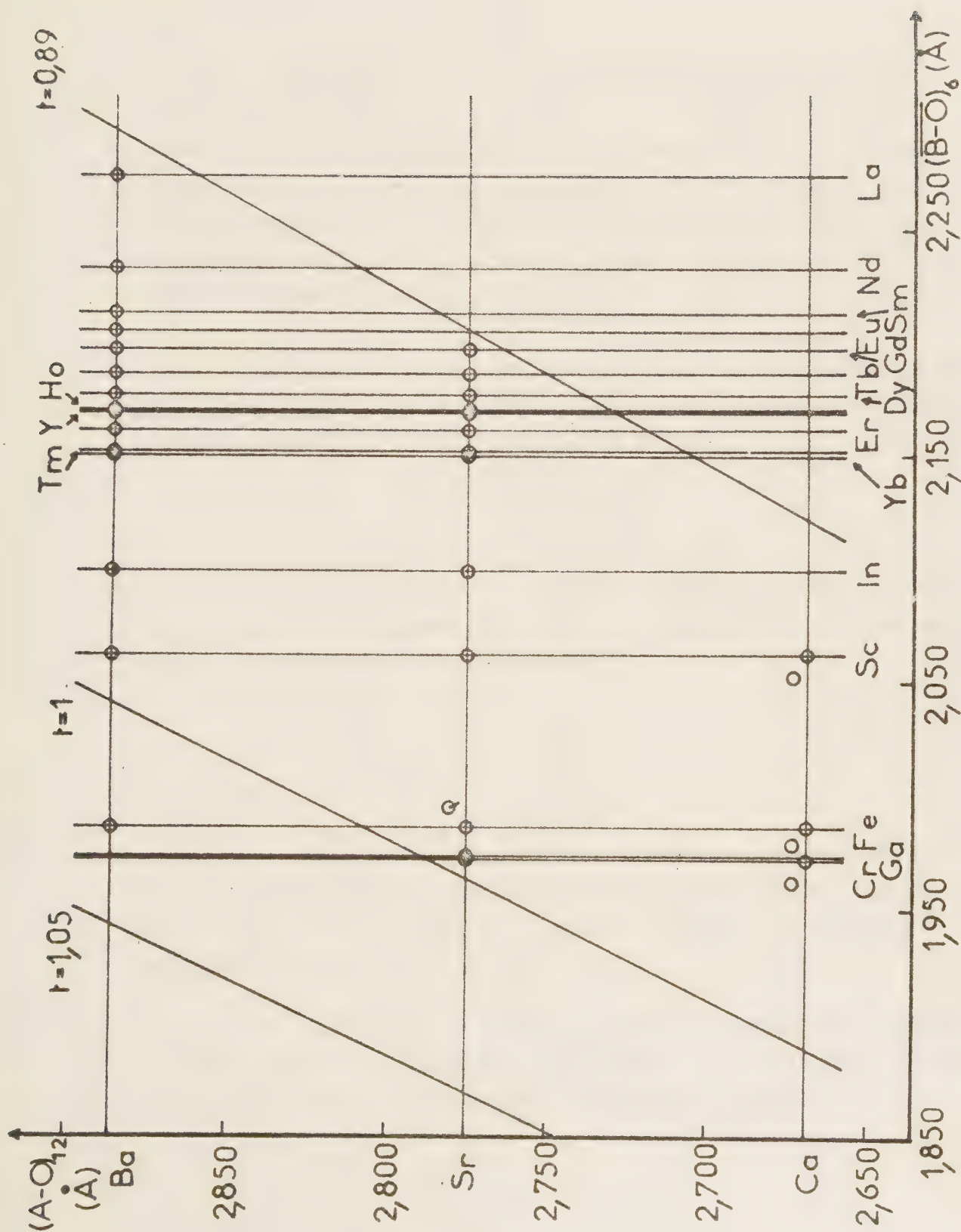


Fig. 21 : Domaine d'existence des composés à structure pérovskite du type $A_2B^{II,III}Re^V O_6$

La substitution du baryum par du strontium dans des composés comme Ba_2SmReO_6 se traduit par la formation de solutions solides complexes contenant à la fois du rhénium (V) et du rhénium (VI). Elles sont du type $Ba_{2-x}Sr_xRe^{V}_{1-y}Re^{VI}_ySm_{1-y}Sr_yO_6$ et ne peuvent nous apporter aucune indication quant aux limites de formation des composés du type $A_2BRe^VO_6$. Il en est de même lorsqu'on tente de substituer du strontium par du calcium dans un composé tel que $Sr_2YbRe^VO_6$.

En définitive, seuls les composés pour lesquels $A = Ba$ ou Sr peuvent permettre de préciser les limites d'existence des pérovskites du type $A_2B^{II}B^{III}Re^VO_6$. Nous devons avoir :

$$0,89 < t < 1$$

Dans ces conditions, pour $A = Ba$ tous les composés obtenus sont cubiques, pour $A = Sr$ également sauf pour $B = Fe$ et pour $A = Ca$ les seuls composés obtenus sont orthorhombiques.

Conclusion

Cette étude nous a permis, d'une part, de compléter la liste des pérovskites contenant du rhénium pentavalent du type $A_2B^{III}Re^VO_6$, d'autre part, d'en préparer contenant du rhénium tétravalent du type $La_2B^{II}Re^{IV}O_6$.

Dans tous les composés obtenus on observe un classement des cations B et B' , classement qui se traduit par une maille octuple et un accroissement de l'énergie de Madelung du composé.

En nous appuyant sur les travaux antérieurs (42) nous avons pu préciser les limites de formation des pérovskites du type $A_2B^{III}Re^VO_6$.

Nous avons par ailleurs, à la lumière des travaux de POIX sur les distances anion - cation dans la maille pérovskite (56), déterminé les distances caractéristiques $(Re - O)_6$ pour les nombres d'oxydation IV, V et VI du rhénium.

R E S U M E E T C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Le but de notre travail était de préparer et d'étudier des composés oxygénés contenant du rhénium à divers degrés d'oxydation et un élément trivalent.

Nous avons ainsi mis en évidence des composés contenant :

- du rhénium (VII) : $M(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{La}$),
 La_3ReO_8 , $\text{La}_8(\text{Re}_{20}\text{O}_{11})_3$,
- du rhénium (VI) : La_2ReO_6 ,
- du rhénium (V) : pérovskites du type $\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$
 (pour $A = \text{Sr}$ $B = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$;
 pour $A = \text{Ba}$ $B = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$),
- du rhénium (IV) : La_2ReO_5 , $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$, $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$,
 pérovskites du type $\text{La}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6$
 ($B = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$),
- du rhénium (III) : $\text{La}_8\text{Re}_6\text{O}_{21}$

De plus, dans le système La - Re - O, nous avons isolé deux phases où le rhénium présente un nombre d'oxydation apparent non entier : $\text{La}_{18}\text{Re}_6\text{O}_{43}$ et $\text{La}_6\text{Re}_2\text{O}_{12,5}$.

Les perrhénates $M(\text{ReO}_4)_3$ qui sont très hygroscopiques possèdent de nombreux hydrates :

- à 8 H_2O (pour $M = \text{Al}$)
- à 4,5, 3 et 1 H_2O (pour $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)
- à 4, 3 et 1 H_2O (pour $M = \text{La}$)

Il est remarquable que les sels à 4,5 H_2O aient la même structure cristalline pour $M = \text{Al}, \text{Ga}$ et In malgré les dimensions très différentes des trois cations.

Il est également à noter le fait que le perrhénate de lanthane monohydraté existe sous deux formes allotropiques α et β ; au cours de sa déshydratation, cette dernière forme conserve la même structure jusqu'à des teneurs en eau extrêmement faibles.

Les rhénates (VII) La_3ReO_8 et $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$, que l'on peut considérer comme des perrhénates basiques, n'ont pas leurs équivalents dans les systèmes Re_2O_7 - oxydes alcalins et alcalino-terreux. Il est probable que les autres éléments des lanthanides et l'yttrium conduiraient à des composés du même type.

En ce qui concerne le rhénium (VI), le seul composé obtenu : La_2ReO_6 n'a pu être isolé que comme intermédiaire lors de

l'oxydation de La_2ReO_5 . Nous pensons qu'en opérant sous pression il serait possible de préparer plus aisément les composés du rhénium à ce degré d'oxydation.

L'étude des oxydes ternaires du type pérovskite ordonnée contenant du rhénium (V) et du rhénium (IV) nous a permis d'une part de déterminer les distances caractéristiques $(\text{Re}^{\text{V}} - \text{O})_6$ et $(\text{Re}^{\text{IV}} - \text{O})_6$, d'autre part de préciser les limites de formation des pérovskites du type $\text{A}_2\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$. Nous nous proposons de poursuivre cette étude en substituant progressivement les atomes d'oxygène par des atomes de fluor.

L'existence des autres composés où le rhénium présente les nombres d'oxydation IV, III et aussi des nombres d'oxydation non entiers, vérifie l'aptitude du rhénium à exister sous des nombres d'oxydation très divers.

Dans le système lanthane - rhénium - oxygène, si nous avons isolé de nombreux composés, nous ne pensons pas avoir épuisé le sujet. D'autres études seront nécessaires pour compléter celle-ci et établir une filiation plus complète de ces composés.

Nous avons abordé l'étude des propriétés magnétiques des pérovskites contenant du rhénium (V). Dans le domaine de température exploré (de - 195 à 25°C), le moment correspondant au cation Re^{5+} semble bloqué. Il serait particulièrement intéressant d'expliquer ce phénomène du point de vue théorique. Ces premiers résultats permettent de penser qu'une étude plus générale des propriétés magnétiques des composés oxygénés du rhénium, de structure connue, devrait se révéler fructueuse.

Notre travail ne saurait donc être considéré comme définitif. Bien des questions restent sans réponse claire, bien des domaines nouveaux semblent s'offrir à l'investigation, ouvrant un champ très vaste à des recherches futures.

PARTIE ANNEXE

D I F F R A C T O G R A M M E S

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

$\text{Al}(\text{ReO}_4)_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$			$\text{Al}(\text{ReO}_4)_3, 4,5 \text{ H}_2\text{O}$			
$d \text{ (Å)}$	:	I	:	$d \text{ (Å)}$	:	I
7,85	:	m	:	7,02	:	ff
7,07	:	F	:	6,57	:	f
5,13	:	f	:	4,96	:	f
5,02	:	F	:	4,13	:	m
4,40	:	m	:	3,88	:	FF
3,93	:	m	:	3,70	:	m
3,80	:	m	:	3,44	:	F
3,71	:	F	:	3,31	:	f
3,38	:	F	:	3,19	:	m
3,26	:	m	:	3,05	:	f
3,11	:	m	:	2,923	:	f
3,04	:	f	:	2,900	:	f
2,764	:	ff	:	2,715	:	f
2,621	:	ff	:	2,618	:	f
2,545	:	ff	:	2,500	:	m
2,395	:	ff	:	2,480	:	f
2,299	:	ff	:	2,338	:	f
2,182	:	ff	:	2,303	:	f
2,153	:	ff	:	2,177	:	ff
2,090	:	ff	:	2,153	:	m
2,026	:	ff	:	2,051	:	f
1,994	:	ff	:	2,002	:	f
1,948	:	ff	:	1,982	:	f
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

Ba ₂ LaRe O ₆						
a = (8,547 ± 0,002) Å				Z = 4		
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
	:		:		:	
	:		:		:	
1 1 1	:	4,94	:	4,935	:	6
	:		:		:	
2 0 0	:	4,27	:	4,273	:	4
	:		:		:	
2 2 0	:	3,025	:	3,022	:	100
	:		:		:	
3 1 1	:	2,576	:	2,577	:	7
	:		:		:	
4 0 0	:	2,137	:	2,137	:	40
	:		:		:	
4 2 2	:	1,745	:	1,745	:	42
	:		:		:	
3 3 3	:		:		:	
	:		:		:	
5 1 1	:	1,645	:	1,645	:	7
	:		:		:	
4 4 0	:	1,511	:	1,511	:	17
	:		:		:	
6 2 0	:	1,351	:	1,351	:	19
	:		:		:	
6 4 2	:	1,142	:	1,142	:	11
	:		:		:	
	:		:		:	

Ba ₂ SmRe O ₆						
a = (8,458 ± 0,002) Å					Z = 4	
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I _o
	:		:		:	
	:		:		:	
1 1 1	:	4,87	:	4,883	:	4
	:		:		:	
2 0 0	:	4,23	:	4,229	:	4
	:		:		:	
2 2 0	:	2,995	:	2,990	:	100
	:		:		:	
3 1 1	:	2,554	:	2,550	:	2
	:		:		:	
4 0 0	:	2,116	:	2,115	:	36
	:		:		:	
4 2 2	:	1,726	:	1,726	:	46
	:		:		:	
3 3 3	}		:		:	
			:		:	
5 1 1	}	1,627	:	1,628	:	2
			:		:	
4 4 0		1,495	:	1,495	:	20
			:		:	
6 2 0		1,338	:	1,337	:	19
			:		:	
4 4 4		1,221	:	1,221	:	7
			:		:	
6 4 2		1,130	:	1,130	:	20
			:		:	
8 0 0		1,057	:	1,057	:	4
			:		:	
6 6 0	}		:		:	
			:		:	
8 2 2	}	0,9968	:	0,9968	:	10
			:		:	
8 4 0		0,9455	:	0,9456	:	7
			:		:	
6 6 4		0,9014	:	0,9016	:	7
			:		:	
8 4 4		0,8633	:	0,8632	:	6
			:		:	
			:		:	

Ba ₂ EuRe O ₆						
a = (8,438 ± 0,002) Å					Z = 4	
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
	:		:		:	
	:		:		:	
1 1 1	:	4,87	:	4,872	:	5
	:		:		:	
2 0 0	:	4,22	:	4,219	:	2
	:		:		:	
2 2 0	:	2,986	:	2,983	:	100
	:		:		:	
3 1 1	:	2,544	:	2,544	:	3
	:		:		:	
4 0 0	:	2,111	:	2,110	:	39
	:		:		:	
4 2 2	:	1,723	:	1,722	:	46
	:		:		:	
3 3 3	:		:		:	
	:		:		:	
5 1 1	:	1,625	:	1,624	:	2
	:		:		:	
4 4 0	:	1,491	:	1,492	:	20
	:		:		:	
5 3 1	:	1,426	:	1,426	:	2
	:		:		:	
6 2 0	:	1,334	:	1,334	:	19
	:		:		:	
4 4 4	:	1,218	:	1,218	:	6
	:		:		:	
6 4 2	:	1,127	:	1,128	:	22
	:		:		:	
8 0 0	:	1,055	:	1,055	:	4
	:		:		:	
6 6 0	:		:		:	
	:		:		:	
8 2 2	:	0,9939	:	0,9944	:	11
	:		:		:	
8 4 0	:	0,9431	:	0,9434	:	9
	:		:		:	
6 6 4	:	0,8995	:	0,8995	:	6
	:		:		:	
8 4 4	:	0,8607	:	0,8612	:	8
	:		:		:	
	:		:		:	

Ba ₂ TbRe O ₆						
a = (8,399 ± 0,002) Å					Z = 4	
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
	:		:		:	
	:		:		:	
1 1 1	:	4,84	:	4,849	:	6
	:		:		:	
2 0 0	:	4,19	:	4,199	:	3
	:		:		:	
2 2 0	:	2,966	:	2,969	:	100
	:		:		:	
3 1 1	:	2,533	:	2,532	:	3
	:		:		:	
4 0 0	:	2,102	:	2,100	:	37
	:		:		:	
4 2 2	:	1,714	:	1,715	:	50
	:		:		:	
4 4 0	:	1,485	:	1,485	:	24
	:		:		:	
6 2 0	:	1,328	:	1,328	:	25
	:		:		:	
4 4 4	:	1,212	:	1,212	:	8
	:		:		:	
6 4 2	:	1,122	:	1,122	:	25
	:		:		:	
8 0 0	:	1,050	:	1,050	:	4
	:		:		:	
6 6 0	}	0,9897	:	0,9898	:	15
8 2 2			:		:	
			:		:	
8 4 0	:	0,9386	:	0,9390	:	11
	:		:		:	
6 6 4	:	0,8949	:	0,8953	:	8
	:		:		:	
8 4 4	:	0,8570	:	0,8572	:	12
	:		:		:	
	:		:		:	
	:		:		:	
	:		:		:	



$$a = (8,375 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

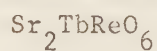
$$Z = 4$$

h k l	d _{obs.} (Å)	d _{cal.} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{cal.} (Å)	I/I ₀
1 1 1	4,84	4,835	4	6 2 0	1,325	1,324	19
2 0 0	4,19	4,188	2	4 4 4	1,209	1,209	7
2 2 0	2,966	2,961	100	5 5 1	1,174	1,173	1
3 1 1	2,526	2,525	3	7 1 1			
4 0 0	2,095	2,094	37	6 4 2	1,119	1,119	21
4 2 0	1,872	1,873	2	8 0 0	1,046	1,047	3
4 2 2	1,711	1,710	47	6 6 0	0,9866	0,9870	12
3 3 3	1,612	1,612	2	8 2 2	0,9360	0,9363	9
5 1 1				8 4 0	0,8926	0,8928	6
4 4 0	1,480	1,480	20	6 6 4	0,8544	0,8547	8
5 3 1	1,416	1,416	2	8 4 4			

Ba ₂ TmReO ₆						
a = (8,342 ± 0,002) Å				Z = 4		
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I _o
1 1 1	:	4,82	:	4,816	:	2
2 0 0	:	4,17	:	4,171	:	4
2 2 0	:	2,952	:	2,949	:	100
4 0 0	:	2,086	:	2,086	:	34
4 2 0	:	1,866	:	1,865	:	3
4 2 2	:	1,702	:	1,703	:	46
3 3 3	}	1,605	:	1,605	:	1
5 1 1						
4 4 0	:	1,475	:	1,475	:	20
4 4 2	}	1,390	:	1,390	:	1
6 0 0						
6 2 0	:	1,319	:	1,319	:	20
4 4 4	:	1,204	:	1,204	:	6
6 4 2	:	1,115	:	1,115	:	21
8 0 0	:	1,043	:	1,043	:	3
6 6 0	}	0,9829	:	0,9831	:	12
8 2 2						
8 4 0	:	0,9324	:	0,9326	:	9
6 6 4	:	0,8890	:	0,8892	:	8
8 4 4	:	0,8509	:	0,8514	:	8
	:		:		:	

Ba ₂ YbRe O ₆						
a = (8,329 ± 0,002) Å				Z = 4		
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
1 1 1	:	4,82	:	4,809	:	2
2 0 0	:	4,17	:	4,165	:	4
2 2 0	:	2,947	:	2,945	:	100
4 0 0	:	2,083	:	2,082	:	33
4 2 0	:	1,864	:	1,862	:	4
4 2 2	:	1,700	:	1,700	:	48
3 3 3	:		:		:	
5 1 1	:	1,603	:	1,603	:	2
4 4 0	:	1,472	:	1,472	:	22
6 2 0	:	1,317	:	1,317	:	21
4 4 4	:	1,202	:	1,202	:	7
6 4 2	:	1,113	:	1,113	:	23
8 0 0	:	1,041	:	1,041	:	4
6 6 0	:		:		:	
8 2 2	:	0,9812	:	0,9816	:	13
8 4 0	:	0,9310	:	0,9312	:	10
6 6 4	:	0,8876	:	0,8879	:	8
8 4 4	:	0,8499	:	0,8500	:	9
	:		:		:	

Sr ₂ GdReO ₆						
a = (8,239 ± 0,002) Å				Z = 4		
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
	:		:		:	
	:		:		:	
1 1 1	:	4,77	:	4,757	:	13
	:		:		:	
2 0 0	:	4,13	:	4,120	:	19
	:		:		:	
2 2 0	:	2,919	:	2,913	:	100
	:		:		:	
4 0 0	:	2,061	:	2,060	:	28
	:		:		:	
4 2 0	:	1,840	:	1,842	:	8
	:		:		:	
4 2 2	:	1,682	:	1,682	:	29
	:		:		:	
3 3 3 } 5 1 1 }	:	1,584	:	1,586	:	8
	:		:		:	
4 4 0	:	1,455	:	1,456	:	11
	:		:		:	
4 4 2 } 6 0 0 }	:	1,377	:	1,373	:	8
	:		:		:	
6 2 0	:	1,303	:	1,303	:	8
	:		:		:	
6 4 2	:	1,099	:	1,101	:	8
	:		:		:	
	:		:		:	
	:		:		:	
	:		:		:	



$$a = (8,223 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0
1 1 1	4,77	4,748	5	4 4 2	1,370	1,370	5
2 0 0	4,13	4,112	16	6 0 0			
2 2 0	2,910	2,907	100	6 2 0	1,300	1,300	17
3 1 1	2,479	2,479	4	6 2 2	1,240	1,240	2
2 2 2	2,372	2,374	1	4 4 4	1,186	1,187	4
4 0 0	2,056	2,056	33	6 4 0	1,140	1,140	2
3 3 1	1,884	1,886	2	6 4 2	1,099	1,099	13
4 2 0	1,840	1,839	12	8 0 0	1,028	1,028	2
4 2 2	1,679	1,679	50	8 2 0	0,9968	0,9972	3
3 3 3	1,584	1,583	5	6 6 0	0,9693	0,9691	10
5 1 1				8 2 2			
4 4 0	1,453	1,454	18	8 4 0	0,9190	0,9193	5
5 3 1	1,390	1,390	2	8 4 2	0,8972	0,8972	3
				6 6 4	0,8765	0,8766	4

Sr ₂ HoReO ₆						
a = (8,200 ± 0,002) Å				Z = 4		
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I _o
1 1 1	:	4,74	:	4,734	:	5
2 0 0	:	4,11	:	4,100	:	17
2 2 0	:	2,900	:	2,899	:	100
3 1 1	:	2,473	:	2,472	:	4
4 0 0	:	2,052	:	2,050	:	33
3 3 1	:	1,879	:	1,881	:	2
4 2 0	:	1,833	:	1,834	:	8
4 2 2	:	1,674	:	1,674	:	39
3 3 3	:	1,579	:	1,578	:	2
5 1 1	:	1,449	:	1,450	:	13
4 4 0	:	1,367	:	1,367	:	3
4 4 2	:	1,296	:	1,296	:	14
6 0 0	:	1,185	:	1,184	:	4
6 2 0	:	1,096	:	1,096	:	13
4 4 4	:	1,025	:	1,025	:	2
6 4 2	:	0,9939	:	0,9944	:	1
8 0 0	:	0,9664	:	0,9664	:	7
8 2 0	:	0,9163	:	0,9168	:	4
6 6 0	:		:		:	
8 2 2	:		:		:	
8 4 0	:		:		:	

Sr_2YReO_6 $a = (8,197 \pm 0,002) \text{ \AA}$ $Z = 4$							
h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0
1 1 1	4,74	4,733	11	4 4 2	1,367	1,366	2
2 0 0	4,11	4,099	11	6 0 0			
2 2 0	2,900	2,898	100	6 2 0	1,296	1,296	18
3 1 1	2,473	2,471	7	5 3 3	1,250	1,250	< 1
4 0 0	2,047	2,049	36	4 4 4	1,185	1,183	5
3 3 1	1,879	1,880	2	6 4 2	1,096	1,095	15
4 2 0	1,833	1,833	7	8 0 0	1,025	1,025	2
4 2 2	1,674	1,673	46	8 2 0	0,9946	0,9941	2
3 3 3	1,576	1,578	4	6 6 0	0,9657	0,9660	9
5 1 1				8 2 2			
4 4 0	1,449	1,449	16	8 4 0	0,9159	0,9164	5
5 3 1	1,385	1,386	3	6 6 4	0,8744	0,8738	5



$$a = (8,181 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0
1 1 1	4,72	4,723	3	6 2 0	1,293	1,293	15
2 0 0	4,09	4,091	19	6 2 2	1,233	1,233	2
2 2 0	2,891	2,892	100	4 4 4	1,181	1,181	4
3 1 1	2,466	2,467	1	6 4 0	1,135	1,135	1
2 2 2	2,360	2,362	1	6 4 2	1,093	1,093	13
4 0 0	2,047	2,045	34	8 0 0	1,022	1,023	2
4 2 0	1,829	1,829	10	8 2 0	0,9925	0,9921	2
4 2 2	1,671	1,670	44	6 6 0	0,9638	0,9641	7
4 4 0	1,447	1,446	15	8 2 2			
4 4 2	1,363	1,364	5	8 4 0	0,9148	0,9146	4
6 0 0				6 6 4	0,8728	0,8721	4



$$a = (8,167 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}} (\text{\AA})$	I/I_0
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
1 1 1	4,72	4,715	2	6 2 2	1,231	1,231	2
:	:	:	:	:	:	:	:
2 0 0	4,09	4,084	18	4 4 4	1,179	1,179	4
:	:	:	:	:	:	:	:
2 2 0	2,891	2,888	100	6 4 0	1,133	1,133	2
:	:	:	:	:	:	:	:
3 1 1	2,460	2,462	1	6 4 2	1,091	1,091	15
:	:	:	:	:	:	:	:
2 2 2	2,360	2,358	1	8 0 0	1,020	1,021	2
:	:	:	:	:	:	:	:
4 0 0	2,043	2,042	32	6 4 4	0,9904	0,9904	2
:	:	:	:	:			
4 2 0	1,826	1,826	10	8 2 0	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
4 2 2	1,668	1,667	43	6 6 0	0,9619	0,9625	8
:	:	:	:	:			
4 4 0	1,443	1,444	16	8 2 2	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
5 3 1	1,381	1,380	1	8 4 0	0,9128	0,9131	4
:	:	:	:	:	:	:	:
4 4 2	1,362	1,361	4	8 4 2	0,8917	0,8911	2
6 0 0				:	:	:	:
:	:	:	:	6 6 4	0,8711	0,8706	4
:	:	:	:	:	:	:	:
6 2 0	1,290	1,291	16	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:

La ₂ ReNiO ₆						
a = (7,908 ± 0,002) Å				Z = 4		
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
	:		:		:	
1 1 1	:	4,57	:	4,565	:	7
	:		:		:	
2 0 0	:	3,957	:	3,954	:	5
	:		:		:	
2 2 0	:	2,799	:	2,796	:	100
	:		:		:	
3 1 1	:	2,387	:	2,384	:	8
	:		:		:	
4 0 0	:	1,977	:	1,977	:	37
	:		:		:	
4 2 2	:	1,614	:	1,614	:	39
	:		:		:	
4 4 0	:	1,398	:	1,398	:	13
	:		:		:	
6 2 0	:	1,250	:	1,250	:	15
	:		:		:	
6 4 2	:	1,056	:	1,057	:	10
	:		:		:	
6 6 0	}	0,9318	:	0,9319	:	8
8 2 2			:		:	
	:		:		:	
8 4 0	:	0,8837	:	0,8841	:	8
	:		:		:	
3 3 1	:	1,814	:	1,814	:	5
	:		:		:	
5 3 1	:	1,337	:	1,337	:	4
	:		:		:	

La ₂ ReCoO ₆						
a = (5,611 ± 0,002) Å						
c = (7,968 ± 0,002) Å						
Z = 2						
h k l	:	d _{obs.} (Å)	:	d _{calc.} (Å)	:	I/I ₀
	:		:		:	
	:		:		:	
1 0 1	:	4,59	:	4,588	:	7
	:		:		:	
1 1 0	:	3,973	:	3,968	:	5
	:		:		:	
0 0 2	:		:	3,984	:	
	:		:		:	
2 0 0	:	2,812	:	2,806	:	100
	:		:		:	
1 1 2	:		:	2,812	:	
	:		:		:	
2 1 1	:	2,390	:	2,393	:	11
	:		:		:	
0 0 4	:	1,992	:	1,992	:	33
	:		:		:	
2 2 0	:	1,984	:	1,984	:	29
	:		:		:	
2 1 3	:	1,826	:	1,824	:	8
	:		:		:	
2 0 4	:	1,627	:	1,624	:	18
	:		:		:	
3 1 2	:	1,616	:	1,621	:	40
	:		:		:	
3 0 3	:	1,526	:	1,529	:	6
	:		:		:	
2 2 4	:	1,406	:	1,406	:	20
	:		:		:	
4 0 0	:	1,398	:	1,403	:	8
	:		:		:	
4 2 0	:	1,255	:	1,255	:	20
	:		:		:	
3 3 2	:		:	1,255	:	
	:		:		:	
4 0 4	:	1,143	:	1,147	:	8
	:		:		:	
5 1 2	:	1,058	:	1,060	:	15
	:		:		:	
6 0 0	:	0,9346	:	0,9352	:	11
	:		:		:	
	:		:		:	

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - W. NODDACK, I. TACKE et O. BERG, Naturwissen, 1925, 13, 567.
- 2 - I. et W. NODDACK, Z. anorg. Chem., 1933, 215, 129.
- 3 - W.T. SMITH et L.H. LONG, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 354.
- 4 - W.T. SMITH, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 77.
- 5 - W.T. SMITH et G.E. MAXWELL, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 658.
- 6 - W.T. SMITH et G.E. MAXWELL, J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 578.
- 7 - A. VEZIRZADE, Izvest. Azerb. Fil. Akad. Nauk S.S.S.R., 1940, 1, 14.
- 8 - V.E. PLYUSHCHEV, V.M. AMOSOV et M.B. VARFOLOMEEV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1963, 150, 105.
- 9 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 1965, 8, 361.
- 10 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1965, 10, 103.
- 11 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1965, 10, 109.
- 12 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1966, 11, 294.
- 13 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1966, 11, 1045.
- 14 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1967, 12, 353.
- 15 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1967, 12, 1471.
- 16 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Zh. neorg. Khim., 1967, 12, 1782.
- 17 - M.B. VARFOLOMEEV et V.E. PLYUSHCHEV, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. i Khim. Tekhnol., 1967, 2, 123.
- 18 - V.E. PLYUSHCHEV et M.B. VARFOLOMEEV, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorgan. Materialy, 1966, 2, 899.
- 19 - M.B. VARFOLOMEEV et V.E. PLYUSHCHEV, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met., 1966, 9, 98.
- 20 - V.I. IVANOV, M.B. VARFOLOMEEV, K.I. PETROV, V.G. PERVYKH et V.E. PLYUSHCHEV, Kristallografiya, 1965, 10, 509.

- 40 - G. BAUD et M. CAPESTAN, Bull. Soc. chim., 1966, 11, 3608.
- 41 - G. BAUD et M. CAPESTAN, C.R. Acad. Sci., 1968, 266, 382.
- 42 - J.M. LONGO, Thèse, Université du Connecticut, 1964.
- 43 - J.M. LONGO et A.W. SLEIGHT, Inorg. Chem., 1968, 1, 108.
- 44 - N.L. MORROW, Thèse, Université du Connecticut, 1967.
- 45 - G. BAUD et M. CAPESTAN, Bull. Soc. chim., 1967, 12, 4685.
- 46 - G. BAUD et M. CAPESTAN, Bull. Soc. chim., 1968, 10, 3999.
- 47 - J. CLOAREC, A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, 1841.
- 48 - G. BAUD et M. CAPESTAN, C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 314.
- 49 - G. BAUD et M. CAPESTAN, Bull. Soc. chim., 1969, à paraître.
- 50 - V.M. GOLDSCHMIDT, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I; Mat. Naturv. Kl., No. 2, 1926.
- 51 - R.D. ROSENSTEIN et R. SCHOR, J. Chem. phys., 1963, 38, 1789.
- 52 - V.M. JUDIN, A.G. TUTOV, A.B. ŠERMAN et V.A. ISUPOV, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz., 1967, 31, 1798.
- 53 - Q.C. JOHNSON et D.H. TEMPLETON, J. chem. Phys., 1961, 34, 2004.
- 54 - P. BRAUER, Z. Naturforsch., 1955, 10 a, 420.
- 55 - F. GALASSO, L. KATZ et R. WARD, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 820.
- 56 - P. POIX, Bull. Soc. franç. Céram., 1966, 72, 3.
- 57 - P. POIX, Bull. Soc. chim., 1965, 4, 1085.
- 58 - P.W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, Inc. New-York, 1956, 78.
- 59 - VAN VLECK, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, 1931.
- 60 - CABRERA et DUPERIEU, C.R. Acad. Sci., 1929, 188, 1640.

TABLE DES MATIERES

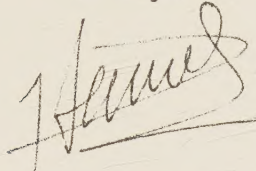
	Pages
INTRODUCTION	1
GENERALITES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	6
I Produits utilisés	7
II Préparation des composés	8
III Analyses	9
IV Techniques expérimentales	10
V Précision des mesures	12
PREMIERE PARTIE : COMPOSES $M(\text{ReO}_4)_3$ (M=Al, Ga, In)	14
I Préparation du sel anhydre $M(\text{ReO}_4)_3$	15
II Thermolyse de $M(\text{ReO}_4)_3$	17
III Réduction par l'hydrogène de $M(\text{ReO}_4)_3$	20
IV Etude des différents hydrates	22
DEUXIEME PARTIE : ETUDE DU SYSTEME Re - La - O	31
<u>Chapitre I : Composés Re - La - O</u>	34
A/ Réactions directes : oxydes de rhénium - oxyde de lanthane	34
I Etude du système Re_2O_7 - La_2O_3	34
II Etude du système ReO_2 - La_2O_3	36
III Etude du système ReO_3 - La_2O_3	43
B/ Etude chimique des composés obtenus par réaction entre les oxydes de rhénium et La_2O_3	44

I Stabilité thermique	44
II Etude du système $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	46
III Oxydation de $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ et La_2ReO_5	47
IV Réduction par l'hydrogène	52
V Réduction par le rhénium	59
<u>Chapitre II</u> : Etude des hydrates du perrhénate de lanthane $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$	65
I Préparation de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, 4 \text{H}_2\text{O}$	65
II Déshydratation thermique de $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, 4 \text{H}_2\text{O}$	66
III Hydratation du sel anhydre $\text{La}(\text{ReO}_4)_3$	72
IV Déshydratation du composé $\text{La}(\text{ReO}_4)_3, \text{H}_2\text{O} (\beta)$	78
 TROISIEME PARTIE : OXYDES TERNAIRES DE TYPE PEROVSKITE CONTENANT DU RHENIUM ET UN ELEMENT TRIVALENT	81
I Préparation des composés	84
II Classement des cations dans les sites octaédriques	86
III Distances caractéristiques	96
IV Etude de solutions solides du type $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 2$)	103
V Etudes thermomagnétiques	105
VI Conditions d'existence des pérovskites du type $\text{A}_2\text{B}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_6$	110
 RESUME ET CONCLUSION	116
 PARTIE ANNEXE : DIFFRACTOGRAMMES	121
 BIBLIOGRAPHIE	141

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Fd, le 14 Mars 1969

Le Doyen,


J. SAUREL



